

La alteración hidrotermal asociada al plutón epizonal de Navalcubilla, Sierra del Guadarrama (Sistema Central Español)

FERNANDO TORNOS¹, CESAR CASQUET² Y JOSE MARIA CABALLERO²

¹ *Dir. Recursos Minerales, ITGE, Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid.*

² *Departamento Petrología, Fac. Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.*

Resumen: El plutón de Navalcubilla está formado por granitoides peralumínicos ricos en sílice y pobres en agua de emplazamiento epizonal ($P \approx 100$ MPa) y en relación con estructuras extensionales. En relación espacial con esta intrusión se observan distintas alteraciones hidrotermales a las que se asocian mineralizaciones de W-(Cu-Zn-Sn). Se han reconocido dos etapas de actividad hidrotermal. La primera (291.4 ± 9 Ma), va ligada probablemente a fluidos magmáticos, y produce una alteración feldespática, relleno de cavidades miarolíticas, greisenes de alta temperatura y filones con wolframita. La segunda alteración es probablemente bastante más reciente (267.1 ± 7.4 Ma) y superficial (≈ 650 mt.) y da lugar a la formación de greisenes de baja temperatura y reemplazamientos de la wolframita anterior por scheelita y sulfuros. Este esquema es muy similar al observado en diversos sistemas hidrotermales perigraníticos. El estudio de inclusiones fluidas y consideraciones basadas en el equilibrio fluido-roca muestran que la alteración tardía (Etapa II) tuvo lugar a bajas presiones de fluido, a lo largo de la curva líquido-vapor y evolucionando el sistema de cerrado a abierto con la temperatura en descenso. Los fluidos fueron de salinidad baja a moderada (<11.5 % peso NaCl eq.) y pertenecientes al sistema H_2O -Na-K-Ca-Mg-Cl, con pequeñas cantidades de CO_2 y CH_4 . Las inclusiones fluidas y la composición de los filosilicatos muestran que esta alteración tuvo lugar a temperaturas entre 380 y $250^\circ C$ en un rango intermedio de fugacidades de oxígeno y azufre ($fO_2 = 10^{-34.5}$ - $10^{-34.5}$ bars; $fS_2 = 10^{-9}$ - 10^{-10} bars), dentro del campo de estabilidad de la pirita. El análisis químico de los fluidos contenidos en las inclusiones fluidas de los filones y las estimaciones termodinámicas sobre la composición del fluido en el greisen permiten calcular la solubilidad de los metales en el ambiente de transporte y precipitación. La greisenización es una importante trampa geoquímica, en la que los metales precipitan por la reacción fluido-roca, que aumenta el pH ácido original del fluido (≈ 4) a valores próximos a la neutralidad ($pH \approx 5.4$). La escasez de casiterita y la ausencia de scheelita primaria se explican como resultado de los contenidos muy bajos de Sn y W en el fluido hidrotermal. La temperatura y la relativamente elevada mΣCa del fluido de esta etapa son los factores responsables de la formación de scheelita secundaria a partir de la wolframita. La escasez de arsenopirita es consecuencia del carácter moderadamente oxidante del medio.

Palabras clave: Alteración hidrotermal, greisen, wolframio, granitos, Sistema Central Español, geoquímica, inclusiones fluidas.

Abstract: The Navalcubilla pluton consists of water-poor peraluminous leucogranites emplaced at shallow depths ($P \approx 100$ MPa) along extensional structures. Allied to this pluton several hydrothermal alterations are found, that contain W-(Cu-Zn-Sn) ores. Two events of hydrothermal alteration are present. The first (291.4 ± 9 Ma) is probably linked to magmatic fluids and consists of an alkali feldspar metasomatism, fillings of miarolitic cavities and development of high temperature greisens and veins with wolframite. The second event is more recent (267.1 ± 7.4 Ma) and shallow (≈ 650 mt.) and gave rise to low temperature greisens and the replacement of earlier wolframite by scheelite and sulphides. This evolution is similar to that found in other perigranitic hydrothermal systems. Fluid inclusions work and inferences from fluid-rock considerations show that the second alteration event (Stage II) took place at low fluid pressures along the liquid-vapor curve, the system evolving from closed to open with decreasing temperatures. Fluids were low to medium in salinity (<11.5 wt % NaCl equiv.) and can be described by reference to the system H_2O -Na-K-Ca-Mg-Cl, with little amounts of CO_2 and CH_4 . The alteration temperature, as deduced from fluid inclusions and phyllosilicate composition, was in the range 380 - $250^\circ C$. Calculated oxygen and sulphur fugacities are within the pyrite stability field in agreement with petrographic observations ($fO_2 = 10^{-30.5}$ - $10^{-34.5}$ bars; $fS_2 = 10^{-9}$ - 10^{-10} bars). Chemical analysis of fluids contained in fluid inclusions from veins and estimation of the composition of fluid in equilibrium with greisen by thermodynamic considerations, allow to predict the solubility of metals during transport and precipitation. Greisenization is an important geochemical trap, with metals precipitating by fluid-rock interaction. This rises the pH of the original fluid (≈ 4) to close-to-neutrality values ($pH \approx 5.4$). The scarcity of cassiterite and the absence of primary scheelite, are explained as resulting from the very low concentrations of Sn and W in the hydrothermal fluid.

The temperature and the relatively high $m\Sigma\text{Ca}$ of the fluid during stage II is the responsible for the formation of secondary scheelite after wolframite. The scarcity of arsenopyrite is probably a consequence of the relatively oxidant conditions prevailing during this alternation.

Key words: Hydrothermal alteration, greisen, tungsten, granites, Spanish Central System, geochemistry, fluid inclusions.

Tornos, F., Casquet, C. (1993): La alteración hidrotermal asociada al plutón epizonal de Navalcubilla. Sierra del Guadarrama (Sistema Central Español). *Rev. Soc. Geol. España*, 6: 67-83

La alteración hidrotermal ligada a granitoides es uno de los procesos metalogénicos más estudiados debido a su relación directa con importantes mineralizaciones de cobre, molibdeno, estaño y wolframio, entre otras. Uno de los tipos de alteración más frecuente es el greisen, producto de la alteración metasomática ácida de los propios granitos o de sus rocas encajantes. Poseen una mineralogía característica a base de cuarzo y moscovita y cantidades a

veces importantes de fluorita, topacio, turmalina y clorita. Estos greisenes son una fuente importante de W, Mo, Sn, Cu o As (Scherba, 1967).

En la Sierra del Guadarrama los greisenes son alteraciones relativamente frecuentes (e.g., Vindel, 1980; Locutura y Tornos, 1985; Quílez, 1988), pero hasta el momento no han sido objeto de estudio alguno de detalle, ni se dispone de un modelo que los sitúe adecuadamente

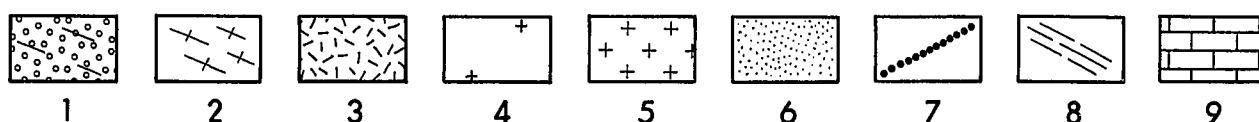
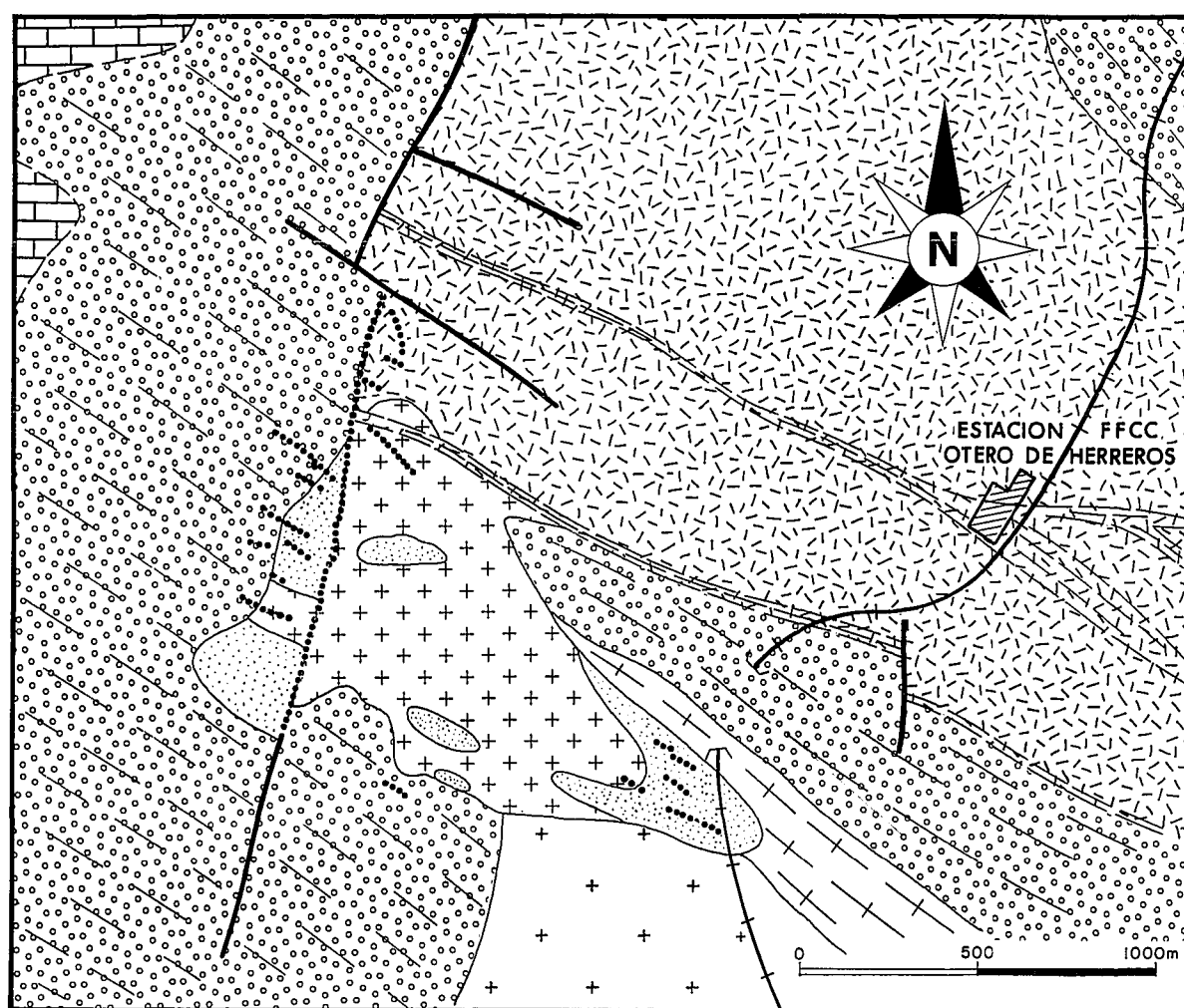


Fig. 1.—Mapa geológico de detalle. Simplificado de Tornos (1990). 1: Ortogneises glandulares; 2: Leucogneises; 3: Adamellitas porfídicas tipo «Otero de Herreros»; 4: Granito biotítico de grano grueso; 5: Unidad porfídica (Granito de Navalcubilla); 6: Unidad aplítica (Granito de Navalcubilla); 7: Filones de cuarzo y apófisis greisenizadas; 8: Bandas de cizalla dúctil-frágiles; 9: Cretácico.

en la evolución hidrotermal de esta región. Para cubrir esta laguna se ha seleccionado el pequeño sistema de Navalcubilla, localizado en las proximidades de la localidad de Otero de Herreros (Segovia) (Fig. 1), que muestra buenas condiciones de observación.

Encuadre geológico

En la parte oriental del Sistema Central Español aflora un conjunto granítico hercínico (Batolito del Guadarrama) que intruye rocas metamórficas de distinta edad y significado. Estas son fundamentalmente ortogneises y paragneises con intercalaciones de mármoles, anfibolitas, cuarcitas y rocas de silicatos cálcicos a las que se les atribuye una edad precámbrica-cámbrica. La Orogenia Hercínica genera en este sector una compleja organización estructural con pliegues tumbados y zonas de cizalla dúctil, seguida de repliegues retrovergentes. A su vez, se alcanzan condiciones metamórficas de alto grado con una intensa migmatización asociada (Fúster *et al.*, 1974; Bellido *et al.*, 1981; Capote *et al.*, 1981, entre otros).

Los granitoides muestran una evolución relativamente compleja, con la intrusión temprana de pequeños cuerpos de gabros y cuarzodioritas metalumínicas, seguida de adamellitas peralumínicas con granodioritas más accesorias (345 ± 26 a 310 ± 14 Ma; Ibarrola *et al.*, 1988) que forman la mayor parte del batolito. A estos siguen granitos y leucogranitos también peralumínicos (305 ± 12 a 288 ± 5 Ma) y finalmente adamellitas y granitos de tendencia monzonítica (275 ± 11 Ma).

El carácter químicamente peralumínico de la mayor parte del batolito, las relaciones isotópicas iniciales $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y la morfología de las circones sugieren un origen dominante por fusión de la corteza inferior, con una influencia progresivamente mayor de la corteza superior a medida que evoluciona el magmatismo (Ibarrola *et al.*, 1988; Casillas, 1989). El emplazamiento de la mayor parte del batolito es consecutivo al engrosamiento de la corteza durante la colisión hercínica y consiguiente desarrollo de un domo térmico que provoca el metamorfismo regional (Fúster *et al.*, 1974). Las intrusiones son posteriores a las fases tectónicas principales, y tienen lugar durante un dilatado período extensional que se extiende en este sector desde el Viseense al límite Carbonífero-Pérmico (Casquet *et al.*, 1988). El carácter postmetamórfico de casi todo el batolito, su relación con estructuras extensionales y la evolución geoquímica son características típicas de los granitoides Hercinotipos («H»), frecuentemente ligados a mineralizaciones de Sn-W (Pitcher, 1982).

Este magmatismo principal es seguido por una importante etapa de magmatismo filoniano (diques de pórfido y microdioritas principalmente) de edad y significado geotectónico todavía mal conocidos (Huertas, 1991).

En la Sierra del Guadarrama, las alteraciones hidrotermales incluyen, además de greisenes, diversos tipos de skarns, episienitas, reemplazamientos tardíos filíticos y filones (Vindel, 1980; Tornos y Casquet, 1985; Locutura y Tornos, 1985). Estas alteraciones abarcan, con distintas etapas álgidas de actividad, un dilatado período de tiempo, que va desde al menos 300 Ma hasta los 100 Ma, en base a los datos radiométricos disponibles (Caballero *et al.*, 1991).

Los filones con W-(Sn) y los greisenes aparecen relacionados espacialmente con intrusiones leucograníticas, de emplazamiento relativamente tardío y epizonal (290-300 Ma) (Locutura y Tornos, 1985). Estos leucogranitos se presentan por lo general como intrusiones de pequeño tamaño y morfología variable, diques, lacolitos y pequeñas cúpulas. Dataciones recientes por el método K/Ar sobre concentrados de minerales, muestran que estas alteraciones son por lo general coincidentes en el tiempo con el emplazamiento de los leucogranitos (Caballero *et al.*, 1991).

El plutón de Navalcubilla

Dentro del conjunto de los granitos mineralizados de la Sierra del Guadarrama, el plutón de Navalcubilla reúne una serie de características tales como su pequeño tamaño y la presencia de alteraciones hidrotermales superpuestas, que lo hacen idóneo para el estudio de los procesos metalogénicos perigraníticos (Tornos, 1990).

Este plutón ocupa una superficie inferior al kilómetro cuadrado y muestra contactos netos y subverticales con las rocas encajantes, adamellitas, ortogneises y paragneises con metamorfismo regional de alto grado (Fig. 1). No hay evidencias significativas de metamorfismo de contacto; sólo algo de andalucita en las rocas encajante podría atribuirse al mismo.

El plutón tiene una estructura compuesta formada por una intrusión más temprana de un granito porfídico y otra posterior, aplítica, que ocupa de una manera irregular las zonas externas y superiores. Dentro de ambas hay pequeñas masas de pegmatitas banales, con cuarzo, moscovita y feldespatos, sin mineralización visible. La morfología del plutón, su relación espacial con filones mineralizados y la importancia de las alteraciones hidrotermales, sugieren que el plutón de Navalcubilla es un stock del que actualmente sólo aflora la zona de cúpula.

La Unidad Porfídica es la facies dominante del plutón y su rasgo característico es la presencia de fenocristales de hasta 5 mm. de tamaño en una matriz de mucho menor tamaño de grano (< 0.5 mm.). Estos fenocristales son de cuarzo con bordes corroídos (Fig. 2), oligoclasa en cristales subidiomorfos y, más accesoriamente, ortosa perfitica, biotita, cordierita y andalucita. La matriz está formada por cuarzo, feldespato potásico intersticial, biotita y palgioclasa. Los minerales accesorios son sillimanita, apatito, circón, ilmenita y pirrotita. Hay grandes placas de moscovita, de origen probablemente postmagmático, desarrolladas a expensas de los feldespatos y el cuarzo. Esporádicamente la roca incluye pequeños enclaves metamórficos biotíticos que, al igual que los fenocristales de biotita y feldespatos, muestran una tendencia a orientarse según una dirección ONO-ESE. Hacia los bordes del plutón se hace más evidente la textura porfídica con disminución del tamaño de grano de la matriz y presencia de texturas ameboides en los fenocristales de cuarzo. Cerca del contacto con las rocas encajantes es posible observar texturas de grano muy fino que pueden corresponder a un borde de enfriamiento.

De esta Unidad parten hacia el encajante apófisis de pórfido con morfología filoniana. La orientación de las mismas es coincidente con la del eje largo del plutón

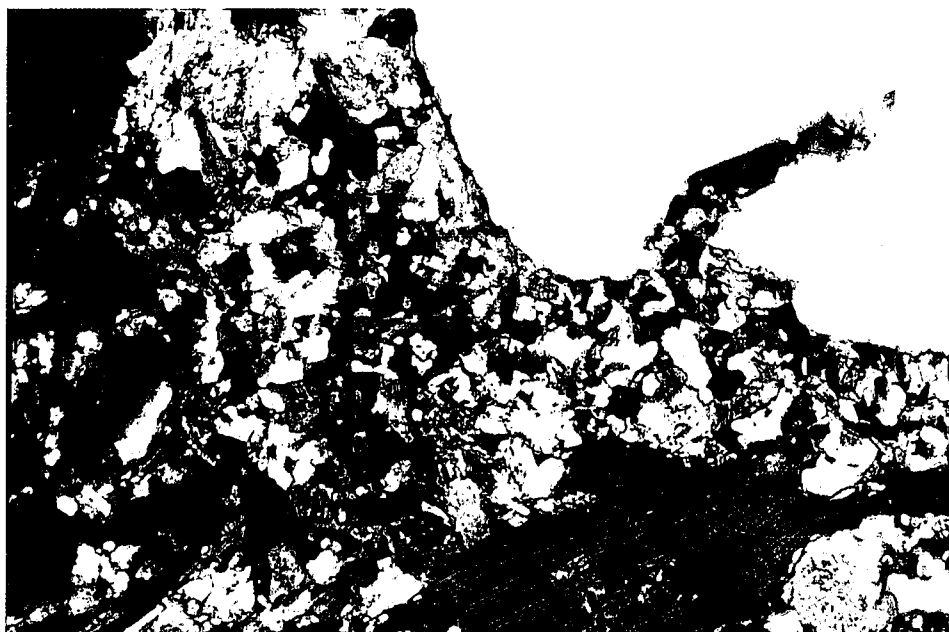


Fig. 2.—Aspecto petrográfico del granito porfídico.

(aproximadamente N120°E). Estos pórfidos son textural y mineralógicamente semejantes a algunos de los tipos que forman los enjambres regionales ya mencionados.

La Unidad Porfídica muestra una alteración hidrotermal ácida, de tipo filítico, generalizada y de intensidad variable (ver más adelante).

La Unidad Aplítica está compuesta por los mismos minerales que la Unidad anterior, excepto la sillimanita; tiene una textura equigranular de grano fino en la que no se observa orientación alguna. Su cristalización ha debido de ser relativamente compleja con diversos pulsos intrusivos, tal como se deduce de las estructuras en stockscheider

Tabla 1.—Composición de micas blancas. Moscovita tardimagmática (anal. 1 a 2, muestra P-5054). Fengita greisen (anal. 3 a 6, zona interna (muestra P-5049) y anal. 7 a 10, zona intermedia (muestra P-6170). Fórmula estructural en base a 20 O + 4 (OH + F + Cl) según Afifi y Essene (1988). Para significado de otros parámetros ver texto. Estos análisis y los de los otros minerales han sido realizados en el laboratorio de microsonda del ITGE (Microsonda ARL-SEM2) siguiendo su rutina de análisis a 25 KEV con corrección por el programa MAGIC IV.

Num.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	43.18	46.92	48.01	47.21	49.09	45.36	43.27	47.24	46.08	45.85
Al ₂ O ₃	37.26	35.56	32.02	29.66	28.21	32.38	33.04	31.29	31.16	30.93
FeO	1.82	1.34	4.25	5.46	5.24	5.71	5.43	4.72	5.22	5.02
MnO	0.00	0.06	0.12	0.12	0.12	0.19	0.11	0.30	0.02	0.06
MgO	0.47	0.44	1.51	1.24	1.20	1.60	1.61	0.98	1.24	1.21
CaO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.03	0.04	0.00	0.00
Na ₂ O	0.74	0.70	0.16	0.16	0.16	0.19	0.28	0.34	0.24	0.16
K ₂ O	10.51	9.91	10.46	9.29	9.74	10.00	9.94	10.69	10.38	10.00
TiO ₂	0.09	0.10	0.20	0.18	0.21	0.21	0.28	0.18	0.24	0.27
H ₂ O	4.34	4.39	3.33	3.22	4.00	4.42	2.34	3.87	3.83	3.90
F	0.28	0.30	2.33	2.47	0.91	0.00	3.17	0.00	0.11	0.00
Total	98.58	99.59	101.4	97.99	98.51	100.1	98.17	99.65	98.47	98.36
Si	6.763	7.240	7.321	7.442	7.742	6.978	6.772	7.355	7.231	7.321
Al ^{IV}	1.237	0.760	0.679	0.558	0.258	1.022	1.228	0.645	0.769	0.679
Al ^{VI}	5.641	5.706	5.076	4.952	4.986	4.849	4.866	5.097	4.944	5.022
Fe ²⁺	0.238	0.173	0.542	0.720	0.691	0.735	0.711	0.615	0.685	0.657
Mn	0.000	0.008	0.015	0.016	0.016	0.025	0.015	0.040	0.003	0.008
Mg	0.110	0.101	0.343	0.291	0.282	0.367	0.376	0.227	0.290	0.282
Ca	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002	0.003	0.005	0.007	0.000	0.000
Na	0.225	0.209	0.047	0.049	0.049	0.057	0.085	0.103	0.073	0.049
K	2.100	1.951	2.035	1.868	1.960	1.963	1.985	2.123	2.078	1.995
Ti	0.011	0.012	0.023	0.021	0.025	0.024	0.033	0.021	0.028	0.032
O	19.32	19.34	19.49	19.39	19.33	19.47	20.00	20.00	20.00	20.00
OH	4.537	4.515	3.386	3.381	4.212	4.533	2.341	4.000	3.945	4.000
F	0.139	0.146	1.124	1.231	0.454	0.000	1.569	0.000	0.055	0.000
Xpar	0.097	0.097	0.023	0.026	0.024	0.028	0.041	0.046	0.034	0.024
aMs	0.831	0.481	0.199	0.143	0.109	0.473	0.167	0.278	0.303	0.267
aPar	0.089	0.051	0.005	0.004	0.003	0.014	0.007	0.013	0.011	0.007
T°C(min)	453	453	203	222	215	238	303	325	268	212
log aNa ⁺ /aK ⁺	0.62	0.61	-0.05	0.00	-0.02	0.04	0.21	0.27	0.13	-0.03
log fHF	-3.29	-3.26	-2.35	-2.31	-2.84	0.00	-2.09	0.00	-3.73	0.00

Tabla 2.—Composición de biotitas de la Unidad Aplítica (muestra P-5054). Fórmula estructural en base a 20 O + 4 (OH + F + Cl) según Afifi y Essene (1988).

Num.	1	2	3	4
SiO ₂	33.15	32.39	32.50	32.47
Al ₂ O ₃	19.86	20.12	19.91	19.96
FeO	28.95	29.23	29.56	29.52
MnO	0.85	1.85	1.01	1.01
MgO	3.98	4.20	3.87	4.10
CaO	0.07	0.10	0.06	0.03
Na ₂ O	0.02	0.02	0.12	0.12
K ₂ O	7.18	7.36	8.60	9.03
TiO ₂	1.16	1.20	1.72	1.60
H ₂ O	3.82	3.81	3.75	3.78
Total	99.05	99.43	101.1	101.6
Si	5.246	5.128	5.135	5.116
Al ^{IV}	2.744	2.872	2.865	2.884
Al ^{VI}	0.968	0.882	0.843	0.823
Fe ³⁺	0.017	0.178	0.000	0.000
Fe ²⁺	3.882	3.692	3.906	3.890
Mn	0.114	0.114	0.135	0.135
Mg	0.941	0.991	0.912	0.963
Ca	0.012	0.017	0.010	0.005
Na	0.006	0.006	0.037	0.037
K	1.452	1.486	1.734	1.815
Ti	0.138	0.143	0.204	0.190
O, OH	24.00	24.00	24.00	24.00

que se observan. Los análisis de micas de esta facies (Tablas 1 y 2) muestran que las moscovitas son relativamente ricas en componentes paragoníticos ($\text{Na}/(\text{Na} + \text{K}) \approx 0.1$) y las biotitas son términos ricos en hierro ($\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) \approx 0.8$) y Mn ($\text{MnO} = 0.85\text{--}1.85\%$). Un rasgo característico de esta Unidad es la presencia de cavidades miarolíticas esporádicas, con rellenos de wolframita, berilo, moscovita y cuarzo (Fig. 3). Esta Unidad no está tan alterada hidrotermalmente como la anterior.

Las características geoquímicas son muy similares a la

del resto de los plutones más ácidos y tardíos del Sistema Central Español (Aparicio *et al.*, 1975; Fúster y Villaseca, 1988). Únicamente citar que, en base a los análisis de roca total de la Tabla 3, las dos facies plutónicas son muy ricas en sílice y potasio, aunque la aplítica, tiene mayores contenidos en SiO₂ y sodio. Los contenidos en elementos traza muestran que la Unidad Porfídica es más pobre en Pb, Sn y W que la Unidad Aplítica, y muestra, por el contrario, un contenido elevado de Ba. Este último guarda probablemente relación con la intensidad de la alteración hidrotermal (Anál. 3; Tabla 3) que conlleva además, un descenso del contenido de Ca y de Sr de la roca original. Las alteraciones de las relaciones Rb-Ba-Sr ígneas, son características de granitoides con alteración hidrotermal superpuesta y por ello, huéspedes potenciales de concentraciones minerales de interés (Plant *et al.*, 1985). Por lo que respecta a la composición del leucogranito aplítico, es semejante a la de otros granitos mineralizados de la Sierra del Guadarrama (Locutura y Tornos, 1985; Tornos, 1990).

Sus características geológicas y geoquímicas, tales como la desligazón con el metamorfismo regional, la intrusión discordante y tardía con respecto a los otros granitoides del área, la cristalización secundaria de la moscovita y el carácter peraluminico y ácido indican que se trata de un término muy evolucionado de la serie aluminocafémica y no parte de los leucogranitos sinmetamórficos aluminicos (granitos tipo «S»). La presencia de ilmenita y pirrotita como minerales accesorios del granito indican que el granito de Navalcubilla es un granitoide reducido, tal como es habitual en los granitoides de tipo «H».

Condiciones de emplazamiento

Una estimación de la presión y temperatura de emplazamiento es difícil por cuanto no es posible una reconstrucción geológica precisa y no hay efectos significativos de metamorfismo de contacto. Sin embargo, la presencia de texturas porfídicas microcristalinas y de cavidades miarolíticas, así como la presencia de filones de cuarzo

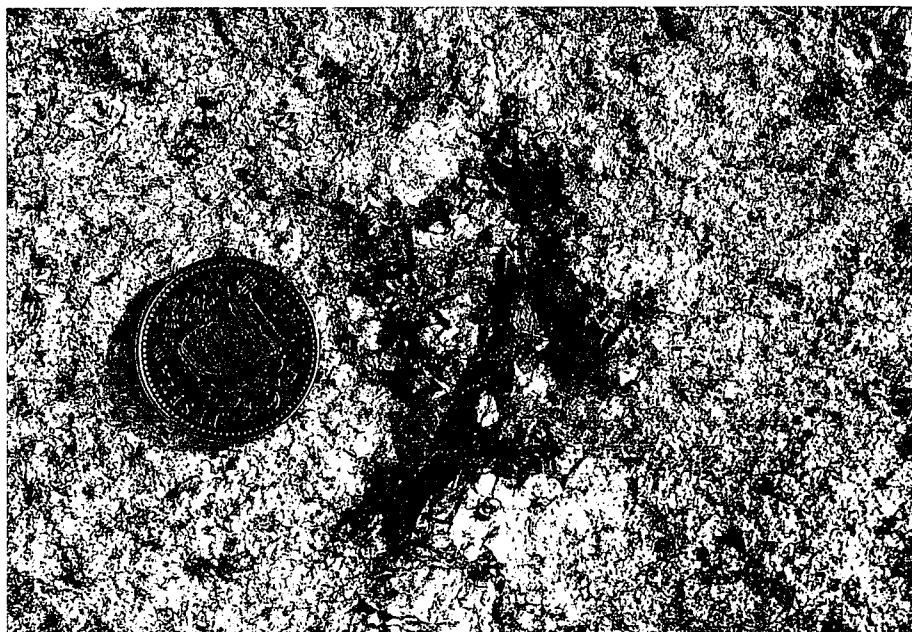


Fig. 3.—Granito aplítico con cavidad miarolítica con cuarzo, wolframita, moscovita y berilo.

Tabla 3.—Análisis químicos de roca total de diversas litologías del plutón de Navalcubilla. (1) Unidad aplítica, (2) Unidad porfídica, (3) Unidad porfídica con alteración filítica (ácida) moderada, (4) Greisen. Análisis mediante Fluorescencia de Rayos X. Laboratorios del ITGE.

	1	2	3	4
SiO ₂	73.68	70.23	70.80	60.88
Al ₂ O ₃	13.53	15.88	14.06	17.19
Fe ₂ O ₃	1.16	2.40	2.19	6.59
MnO	0.04	0.05	0.05	0.13
MgO	0.82	0.72	1.09	0.53
CaO	0.31	1.36	1.07	1.07
Na ₂ O	4.25	3.82	3.98	3.55
K ₂ O	4.27	3.95	4.61	6.01
TiO ₂	0.06	0.31	0.24	0.42
P.P.C.	1.77	1.81	1.81	3.99
Total	99.89	99.91	99.90	100.36
Rb	260	250	230	760
Ba	<100	410	370	490
Sr	10	140	90	20
Zn	30	60	40	1310
Cu	30	30	10	2000
Pb	50	<10	40	50
Sn	30	<10	<10	490
W	10	<10	<10	<10

jalonando el contacto, la asociación con diques de pórfido y la existencia de probables bordes de enfriamiento sugieren un emplazamiento somero en rocas encajantes relativamente frías. Por semejanza con plutones textural y mineralógicamente semejantes bien conocidos (Swanson *et al.*, 1988; Jackson *et al.*, 1989) podemos inferir que la presión litostática al nivel de emplazamiento fue inferior a 100-150 MPa (\approx 1-1.5 Kb); esta profundidad de intrusión es consistente con la corrección de presión de las temperaturas de homogeneización a temperaturas de atrapamiento de las inclusiones fluidas en skarns distales probablemente relacionados con estos granitos (Tornos, 1990). En este caso, y en ausencia de evidencia mineralógica o química que indique cantidades apreciables de volátiles fundentes (p. ej. F o B; Tabla 3), la temperatura de mínima solidificación de granitos de estas características es del orden de 710-720°C (Manning, 1985).

Este nivel de emplazamiento sugiere, a su vez, que el magma era pobre en agua (Clemens, 1984). Algunos criterios, tales como las texturas de grano fino (Swanson *et al.*, 1988), la ausencia de pegmatitas mineralizadas (Manning, 1985) y la presencia restringida de alteraciones hidrotermales de alta temperatura (albitización y microclinización; Pollard, 1983) apoyan esta posibilidad.

Las condiciones de emplazamiento epizonales de este plutón contrastan con las atribuidas, hasta el momento, para la mayor parte de los granitoides de la Sierra del Guadarrama (200 a 400 MPa; Brandebourger, 1984; Fúster y Huertas, 1984; Rodríguez Salam, 1985).

Alteraciones hidrotermales y mineralización

Se han reconocido diversas alteraciones hidrotermales superpuestas (greisenes y filones), que afectan a tanto al granito de Navalcubilla como a su encajante. Estas rocas hidrotermales contienen pequeñas cantidades de minerales

metálicos y sólo los filones (y quizás algún greisen), han sido motivo de explotación. Hay abundantes labores, en forma de zanjas y pocillos, en todos los filones mineralizados alrededor del granito. Únicamente en su ángulo SE existe una pequeña explotación, la mina «B y B», trabajada hasta los años 70 y que tuvo una cierta importancia económica. De ella quedan un socavón, tres grandes zanjas y un pozo inundado, así como restos de un lavadero artesanal.

Además de la moscovitización tardimagmática, se han reconocido las siguientes manifestaciones hidrotermales:

a) Una alteración inicial (etapa 0), muy local, en masas de límites poco definidos, consistente en una potasificación (microclina + cuarzo) y una albitización (albita \pm cuarzo) más esporádica y tardía. Ambos procesos corresponden probablemente a fenómenos hidrotermales postmagmáticos, de alta temperatura y ligados a la sobresaturación puntual de fluidos magmáticos, semejantes a los descritos por Pollard y Taylor (1986) y Witt (1988).

b) Filones de cuarzo mineralizados. Son subverticales, y se presentan independientes o en relevo, con dirección N110-120°E, potencia entre 2 y 50 cm. y hasta 300 mt. de longitud. Cortan a las apófisis de pórfido y suelen mostrar una salbanda irregular de placas de moscovita de hasta 1-2 cm de anchura. Se reconocen en estos filones dos etapas hidrotermales superpuestas:

1) Etapa I, representada por grandes cristales de cuarzo, junto con cantidades accesorias de albita, moscovita y apatito. Los cristales de cuarzo muestran texturas en ribbon y formación de subgranos, así como polygonización y recristalización variable. A esta etapa se asocia la wolframita, mineral que se presenta en cristales tabulares idiomorfos sin zonado significativo, y con contenidos en ferberita que varían entre 0.81 y 0.89 (fracción molar) (Anál. 3 a 7; Tabla 4). También hay pequeñas cantidades de molibdenita.

2) Etapa II, representada por una mineralización de calcopirita, pirita, scheelita, arsenopirita, pirrotita, esfalerita, bismutinita y bismuto (Vindel, 1980; Tornos, 1990), en una ganga de cuarzo poco deformado, clorita, biotita verde y sericita. La scheelita reemplaza a la wolframita mientras que los otros minerales rellenan fisuras o se encuentran diseminados en el cuarzo. Los altos contenidos en Ca de algunas wolframitas (hasta un 10 % CaO; Anál. 1, Tabla 4), son probablemente debidos a una scheelitización incipiente, tal como ha sido descrito por Vindel (1980). No se ha detectado casiterita en esta alteración.

La superposición de paragénesis indica rejuego de un mismo sistema de fracturas, con sucesión de procesos de apertura y mineralización, en condiciones físico-químicas

Tabla 4.—Composición de wolframitas (muestra P-6194). 1: wolframita scheelitizada

	(1)	(2)	(3)	(4)
FeO	13.55	24.39	25.07	21.21
MnO	1.73	4.56	3.79	4.70
CaO	9.73	0.02	0.02	0.66
WO ₃	73.35	69.43	71.41	73.43
Total	98.36	98.40	100.29	100.00

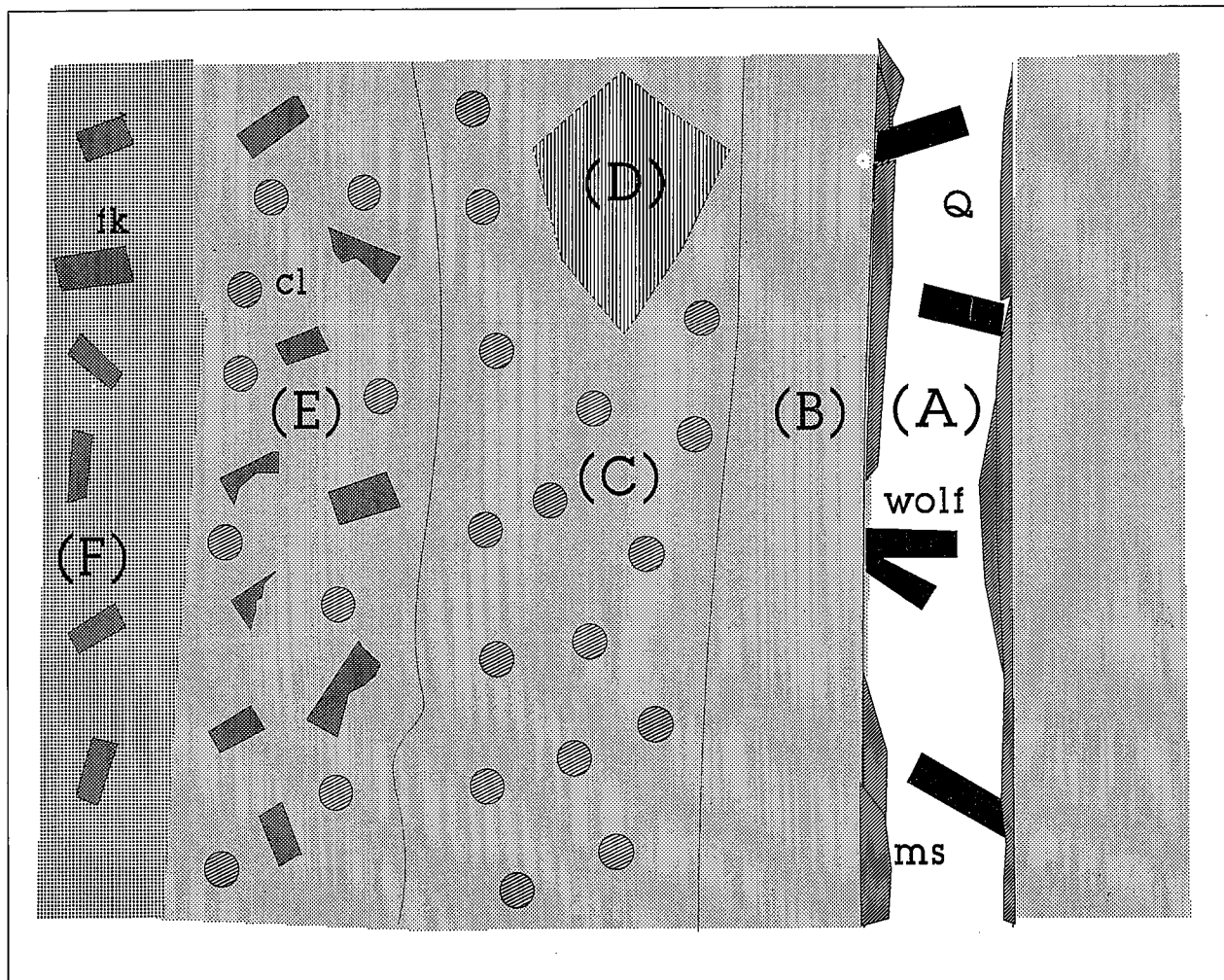


Fig. 4.—Esquema de la secuencia de alteración observada en las rocas graníticas. (A) Filón de cuarzo (Q) con cristales de wolframita (wolf) y salbanda de moscovita (ms). (B) Zona externa del greisen, con cuarzo y fengitas. (C) Zona intermedia del greisen, con cuarzo, fengitas y clorita; en ella hay zonas con albita (D). (E) Zona interna del greisen, con fenocristales corroídos de feldespato potásico en una masa de clorita (cl), fengita y cuarzo. (F) Granito ligeramente hidrotermalizado con fenocristales de feldespato (fk)

distintas y de edad diferente. La coincidencia entre la dirección de estos filones y otros marcadores estructurales tales como la orientación del plutón, las apófisis porfídicas o la fábrica planar de flujo dentro del stock, apuntan hacia un control estructural común, probablemente en el contexto de un campo de esfuerzos extensionales, con σ_3 próximo a la horizontal y de dirección NNE-SSO (Locutura y Tornos, 1985).

c) Un greisen temprano, que sólo ha sido observado en la mina «B y B». Consiste en un reemplazamiento del granito porfídico y de los diques de pórfido encajantes de los filones por cuarzo y grandes cristales de moscovita con cantidades accesorias de feldespato potásico, biotita, posible andalucita retrogradada a sericita, albita, clorita, fluorita, rutilo y apatito en gruesos cristales. Los únicos minerales metálicos observados son molibdenita, calcopirita y pirita en pequeñas cantidades. Esta asociación está deformada y reemplazada por otras más tardías, por lo que se trata probablemente de una alteración equivalente a la Etapa I de los filones.

d) Una alteración ácida tardía, muy ostensible y que se manifiesta en forma de: 1) Una alteración filítica pervasiva

del stock, y 2) El desarrollo de un segundo tipo de greisen.

La alteración filítica es de intensidad muy variable y en mayor o menor grado afecta a toda la unidad Porfídica. Está caracterizada por una silicificación irregular acompañada por retrogradación de la andalucita a sericita, de la biotita a sericita y clorita y de los feldespatos a sericita. Como accesorios se encuentran apatito acicular, rutilo, fluorita, y anatasa. Como ya se ha mencionado, la alteración produce un aumento del Ba y un descenso del Sr (Anál. 2-3; Tabla 3). Los contenidos de Sn, W y Cu son muy bajos (< 10 ppm). Esta alteración es parecida a la que muestran los greisenes «difusos» de Charoy (1981).

El greisen tardío se instala preferentemente a favor de las salbandas de los filones de cuarzo y en menor proporción, a favor de otras discontinuidades litológicas tales como los contactos entre las dos unidades plutónicas del stock o de estas con los gneises encajantes o los diques de pórfido. Lateralmente pasa de forma gradual a rocas afectadas por la alteración filítica anterior. Esta alteración ácida no muestra deformación significativa, por lo que la suponemos correlativa a la Etapa II de los filones de cuarzo-wolframita.

Tabla 5.—Composición de cloritas del greisen y datos termodinámicos obtenidos a partir de éstas. Anál. 1 a 3, zona interna (muestra P-5049). Anál. 4 a 6, zona intermedia (muestra P-6170). Fórmula estructural en base a 14 O y datos termodinámicos siguiendo el método de Walshe (1986). Explicación en el texto

Num.	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	23.80	22.46	23.27	23.28	23.22	22.03
Al ₂ O ₃	18.98	18.56	19.21	20.53	20.79	20.69
Fe ₂ O ₃	5.28	9.29	7.06	6.91	7.39	9.33
FeO	34.52	30.86	34.29	32.98	32.98	30.84
MnO	0.63	0.84	0.69	0.67	0.67	0.83
MgO	4.77	5.20	4.59	5.10	5.14	5.12
CaO	0.02	0.00	0.01	0.01	0.03	0.01
TiO ₂	0.02	0.04	0.00	0.05	0.02	0.00
H ₂ O	10.65	10.56	10.64	10.67	10.65	10.61
Total	98.67	97.81	99.76	100.2	100.9	99.46
Si	2.707	2.588	2.673	2.603	2.575	2.475
Al ^{IV}	1.033	1.012	1.047	1.070	1.070	1.061
Fe ^{3+(IV)}	0.259	0.399	0.279	0.326	0.354	0.462
Al ^{VI}	1.128	1.126	1.155	1.219	1.227	1.267
Fe ^{3+(VI)}	0.289	0.574	0.459	0.377	0.392	0.492
Fe ²⁺	3.920	3.547	3.725	3.686	3.659	3.467
Mg+Mn	0.614	0.694	0.606	0.642	0.641	0.669
T °C	305	306	305	304	306	308
log fO ₂	-35.9	-34.4	-35.4	-35.1	-30.6	-33.5
log fS ₂	-13.5	-11.9	-12.9	-12.5	-12.2	-11.1
log aMg ²⁺ /(aH ⁺) ²	4.7	3.3	3.0	3.3	3.4	5.7
log aFe ²⁺ /(aH ⁺) ²	3.7	2.3	2.2	2.4	2.5	3.6
log aAl ³⁺ /(aH ⁺) ³	-1.0	-2.99	-3.38	-2.83	-2.65	-0.93
log aK ⁺ /aH ⁺	3.98	3.96	3.97	3.94	3.91	3.80
log aNa ⁺ /aH ⁺	4.91	4.87	4.88	4.87	4.84	4.79

La zonación más completa de este greisen se observa en la caja de los filones de cuarzo (Fig. 4). Se distingue una zona interna, en contacto con los filones, formada por un agregado equigranular de cuarzo y fengitas. Esta pasa gradualmente a una zona intermedia, con cuarzo + fengita + clorita y finalmente a una zona externa en la que se conservan los fenocristales de feldespato potásico parcialmente reemplazados por una mezcla de fengita, cuarzo, y clorita; localmente se observan masas irregulares de cloritas y feldespato hidrotermal. Esta última zona, muestra un contacto muy rápido hacia el granito afectado por la alteración filítica. Dentro de la zona intermedia se observan frecuentemente masas irregulares de cuarzo + fengitas + clorita ± adularia ± albita en la que los feldespatos son neoformados; no se han observado las relaciones de esta

paragénesis con la zona más externa. La fengitización (y cloritización) en estos greisenes provoca un aumento significativo en el contenido de Al, Fe, K y H₂O, así como un descenso del contenido de sílice. Asimismo estas rocas tienen contenidos anómalos altos de Sn (490 ppm), Zn (1310 ppm) y Cu (2000 ppm) y bajos de Pb (50 ppm) y W (< 10 ppm) (Anál. 4; Tabla 3).

Los minerales metálicos, calcopirita, esfalerita, pirita, galena y casiterita, se concentran en las zonas intermedia y externa, con clorita y feldespato potásico, y es significativa su relación directa con los fenocristales relictos de feldespato. Como minerales accesorios hay fluorita y cantidades menores de anatasa, apatito acicular, monacita, circón y quizás topacio. Las fengitas (Anál. 3 a 10; Tabla 1) son más pobres en sodio ($X_{\text{paragonita}}$ entre 0.023 y 0.046) y

ricas en FeO (4.25 a 5.71 %), MgO (0.98 a 1.61 %), flúor (hasta 3.17 %), Mn y Ti que las moscovitas tardímagmáticas (Anál. 1 y 2; Tabla 1). Las cloritas son oxiclорitas ricas en Fe ($\text{FeO}_{\text{total}} \approx 39\text{-}40\%$) con contenidos de Fe_2O_3 (calculados según el método de Walshe, 1986) comprendidos entre 5 y 10 % (Tabla 5).

Edad de las alteraciones

Se ha determinado la edad de dos muestras de micas blancas, por el método K/Ar, en el Laboratorio de Geocronología del CSIC-UCM (Madrid). Una de las micas procede de la salbanda de un filón de cuarzo y la otra de un greisen temprano. Ambas representarían, por tanto, la etapa I de la alteración. La primera ha dado un valor de 267.1 ± 7.4 Ma y la segunda 291.4 ± 9 Ma. Este último valor coincide con el hallado para otros greisenes y filones con W-(Sn) de la Sierra del Guadarrama (≈ 300 a 290 Ma; Caballero *et al.* 1991) y parece, por ello, representativa de la edad de este tipo de alteración. La coincidencia, a su vez, con la edad de diversos granitoides (principalmente granitos biotíticos de grano grueso y leucogranitos), determinada por isocrona de roca total por el método Rb/Sr (Viallette *et al.*, 1981; Ibarrola *et al.*, 1988), apunta hacia una conexión genética entre el magmatismo diferenciado granítico y –al menos– la alteración de la Etapa I. La edad de la mica de la salbanda, podría representar un «rejuvenecimiento» del sistema K/Ar en los filones. Con los datos disponibles, no puede descartarse que este rejuveneci-

miento esté relacionado con la etapa II de la alteración hidrotermal que, como se ha dicho, va acompañada por una deformación y recrystalización del cuarzo de la etapa I. Es significativo que esta misma edad se repite en otros tipos de alteraciones hidrotermales presentes en la Sierra del Guadarrama, tales como las episienitas y algún skarn de Fe-(Sn) (Caballero *et al.*, 1991).

Estudio de inclusiones fluidas

Se han estudiado inclusiones fluidas en cuarzos de los greisenes tardíos y de filones, siguiendo los procedimientos clásicos de microtermometría (p. ej., Roedder, 1984). En ambos tipos de cuarzo se han reconocido inclusiones que reúnen los requisitos para poder ser consideradas como primarias (Roedder, 1984), así como sistemas de planos de inclusiones secundarias de tamaño minúsculo ($< 2\ \mu\text{m}$) que no han sido consideradas en este estudio.

Las inclusiones fluidas interpretadas como primarias son bifásicas, con un líquido y burbuja; se encuentran diseminadas en el cuarzo con formas poliédricas o redondeadas, con tamaños entre $3\ \mu\text{m}$ y 0.1 mm. y relaciones vapor/líquido comprendidas entre 0.1 y 0.8. En ambos tipos de cuarzo, las inclusiones fluidas homogeneizan por calentamiento en líquido, vapor o incluso críticamente, con desaparición brusca del menisco.

Las temperaturas de homogeneización (T_{hom}) muestran semejanzas en los filones y en el greisen (Fig. 5a). La mayor parte de las del segundo se concentran entre los 253 y

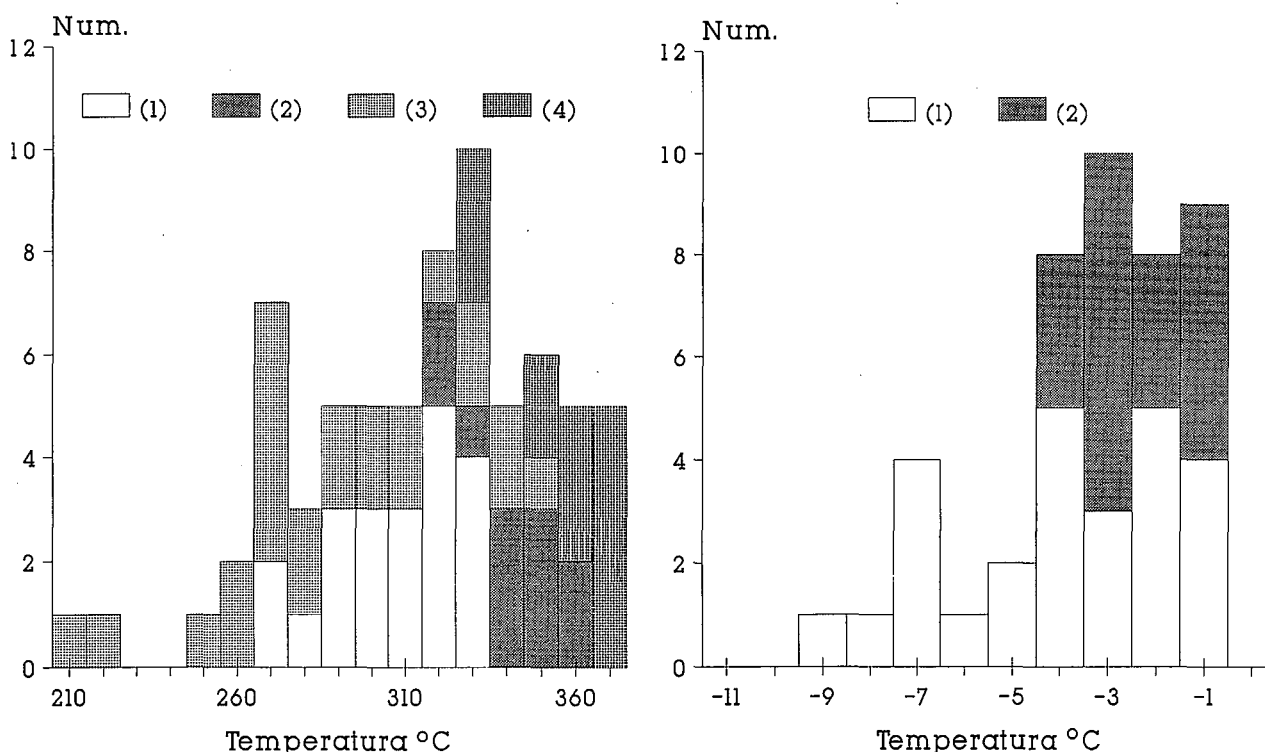


Fig. 5-a).—Temperaturas de homogeneización de inclusiones fluidas en cuarzo. homogeneización en líquido: 1) Filones, 3) Greisen; Homogeneización en vapor: 2) Filones, 4) Greisen. b): temperaturas de fusión del hielo en las inclusiones fluidas de los filones (1) y greisen (2)

Tabla 6.—Composición de inclusiones fluidas en cuarzo de filones. Las concentraciones finales de los cationes (en ppm) han sido calculadas asumiendo disociación total, balance de cargas y una $m\text{SCL} = 0.9$ (en base a microtermometría).

	%mol	C-50		C-51	
Análisis gases	H ₂ O	98.58		96.91	
	CO ₂	1.02		1.81	
	CO	0.23		0.68	
	CH ₄	0.029		0.27	
	Ar	0.001		0.003	
	H ₂	0.141		0.335	
Análisis cationes		eppm	ppm	eppm	ppm
	Na	1.3487	14389	0.7168	12890
	K	0.4035	4305	0.2959	5321
	Ca	0.3990	4257	0.2229	4009
	Mg	0.1066	1138	0.1234	2219
	Fe	0.0424	453	0.0282	507
	Mn	0.0117	124	0.0067	120

383° C, mientras que en los filones las temperaturas medias son ligeramente superiores y el rango de variación menor (272-368° C). Las temperaturas de fusión del hielo (T_m) son también similares con valores entre -2.5 y -4° C en el greisen y 0 a -9° C en los filones con un máximo entre 0 y -4° C (Fig. 5b).

Las salinidades, calculadas con el programa HALWAT (Nicholls y Crawford, 1985), varían entre 0 y 11.5 % peso NaCl eq. en los filones y entre 0 y 4.9 % peso NaCl eq. en los greisenes.

Pequeñas cantidades de cuarzo de los filones (unos 0.5 gr.) han sido trituradas a unos 0.5 mm. de diámetro y lavadas en HCl caliente y agua desionizada. Las inclusiones fluidas contenidas en el cuarzo han sido seguidamente decrepitadas a alta temperatura y el fluido resultante analizado mediante espectrometría de masas para los gases e ICP para los solutos en el British Geological Survey e Imperial College siguiendo las metodologías descritas en Shepherd *et al.* (1988) y Thompson *et al.* (1980), respectivamente (Tabla 6). Las dos muestras analizadas tienen características similares: son fluidos esencialmente acuosos con cantidades muy pequeñas de CO₂ ($X_{\text{CO}_2} < 0.02$), lo que explica que este gas no haya sido detectado por los procedimientos rutinarios. Respecto a los solutos no volátiles, domina el Na, seguido por el K, Ca y Mg, y cantidades menores de Fe y Mn (Na: K: Ca: Mg = 1: 0.3: 0.3: 0.08 en C-50; Tabla 6). Ya que la proporción volumétrica de inclusiones fluidas primarias es muy superior a la de las secundarias, estos análisis probablemente representan la composición de los fluidos asociados a la precipitación de los minerales hidrotermales.

La similitud entre las características de las inclusiones fluidas del greisen tardío y de los filones refuerza la hipótesis de su pertenencia al mismo evento hidrotermal (Etapa II). La ausencia de inclusiones fluidas primarias en las rocas de la etapa I, greisen temprano y en el cuarzo ligado a la wolframita, podría ser debida a la intensa deformación y recrystalización que han sufrido. Los estudios de inclusiones fluidas en otros lugares del Sistema Central

(Quílez, 1988) y del Hercínico en general (e.g., Noronha, 1984; Mangas, 1987; Jackson *et al.*, 1989) muestran que la precipitación de la wolframita suele estar ligada a fluidos de mayor temperatura y de origen generalmente magmático, que tienen, mayores salinidades, y/o cantidades apreciables de CO₂.

Condiciones del proceso de alta temperatura (Etapa I)

Esta etapa incluye la alcalinización temprana, la formación de cavidades miarolíticas, el greisen de alta temperatura y la mineralización de wolframita (+ molibdenita) de los filones. La naturaleza de la paragénesis y la ausencia de datos de inclusiones fluidas impiden cuantificar adecuadamente esta etapa I por lo que sólo podemos hacer algunas estimaciones por comparación con otros sistemas.

Ya que el volumen relativo de estas alteraciones es directamente proporcional al de agua exsuelta por el magma (e.g., Shepherd *et al.*, 1976, 1985; Jackson *et al.*, 1989) su escasa importancia sugiere que la proporción de fluidos magmáticos fue también escasa, hecho coherente con las características de emplazamiento del plutón. Estas manifestaciones se producirían exclusivamente en relación con acumulaciones locales de aguas magmáticas exseltas a temperaturas cercanas a la solidus (Eugster, 1985; Pollard y Taylor, 1986). Estos fluidos incorporan los metales incompatibles en el magma, cuya proporción está definida por variables tales como su contenido original en el protolito, la $f\text{O}_2$ del sistema, la mineralogía y el grado de diferenciación de la roca. La ínfima proporción de sulfuros es debida por un lado al comportamiento compatible del S en los granitoides con ilmenita (Burnham y Ohmoto, 1980) y que se manifiesta en la cristalización temprana de pirrotita, y por otro al carácter también compatible en estos sistemas, del Cu y probablemente del Zn, As y Pb (Eugster, 1985; Candela, 1989), que entran en la red de la biotita, ilmenita y feldespatos. La ausencia de óxidos de Sn en esta etapa temprana sólo puede ser atribuida a su escasa proporción en el magma y su total inclusión en la red de la ilmenita y biotita magmáticas (Heinrich y Eadington, 1986; Swanson *et al.*, 1988). A la inversa, el wolframio es incompatible en todos los sistemas graníticos sin moscovita primaria (Eugster, 1985) y por lo tanto se enriquece en la magma residual. Este comportamiento geoquímico diferente del W y Sn podría ser el responsable de la mineralización de wolframita sin casiterita.

La proporción en el término paragonítico de las moscovitas tardimagmáticas, permite estimar una temperatura de equilibrio mínima de unos 425° C, en base a las curvas de exsolución moscovita-paragonita a bajas presiones (Tornos, 1990). La presencia de paragénesis hidrotermales con feldespatos, y/o fengita y cuarzo, apuntan a valores del pH cercanos al tampón definido por esta asociación, que es del orden de 5.2-5.5 a 425° C y 100 MPa de presión de fluidos¹.

¹ Salvo mención expresa, las constantes de equilibrio de las reacciones han sido calculadas a partir del programa SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992)

Finalmente, la formación de wolframita rica en Fe (Tabla 4) durante esta etapa ha sido interpretada como resultante de la relativamente alta $a_{\Sigma Fe}$ de los fluidos magmáticos muy diferenciados (Whitney *et al.*, 1985). En sistemas de menor temperatura, tanto meteóricos como magmáticos muy evolucionados, dominan los fluidos más ricos en Ca y/o Mn (Eugster, 1985) que estabilizan progresivamente la scheelita y la hubnerita.

Condiciones de la precipitación mineral durante los procesos hidrotermales de baja temperatura (Etapa II)

Condiciones P-T

La presencia de inclusiones fluidas que homogeneizan en vapor y líquido sugiere que, durante la etapa II, el sistema se encontraba en ebullición y las inclusiones fueron atrapadas a lo largo de la curva líquido-vapor. En consecuencia, la temperatura de homogeneización de las inclusiones debe de ser semejante a la de atrapamiento y la presión de homogeneización similar a la del fluido en ese momento (Roedder y Bodnar, 1980, entre otros). La presión de homogeneización calculada con el programa HALWAT (Nicholls y Crawford, 1985) para el intervalo de $T_{hom} = 250-380^\circ C$ (Fig. 5a), varía entre 40 y 217 bars. Estas presiones indican valores de profundidad inferiores a unos 650 mt. para el caso de un sistema hidrotermal con $P_{fluido} = P_{litostática}$ (cerrado), y entre 400 y 3.350 mt. para el caso de un sistema abierto (Henley *et al.*, 1984) dominado por presiones hidrostáticas. Si las inclusiones han sido atrapadas en condiciones P-T a lo largo de la curva líquido-vapor la interpretación más razonable de los datos microtermométricos implicaría la evolución del sistema desde condiciones cerradas a abiertas a medida que descendía la temperatura. La alteración comenzaría a unos 650 m de profundidad sin comunicación del fluido con la superficie ($P_{fluido} \approx P_{litostática} \approx 215$ bars), a unos $380^\circ C$, evolucionando posteriormente hacia un sistema abierto, a casi la misma profundidad, con presiones de fluido muy bajas ($P_{fluido} \approx 40$ bars) y temperaturas de unos $250^\circ C$. Esta interpretación lleva a conceder a la fracturación hidráulica un importante papel en la formación de los conductos hidrotermales de la etapa II. La sobrepresión de fluidos al iniciarse la ebullición, probablemente ya en un campo de esfuerzos regionales de tipo extensional, reactivaría las fracturas más antiguas (Etapa I), propagándolas hasta la superficie y alojando en ellas a la nueva alteración.

La composición de la clorita permite también una estimación bastante precisa de la temperatura y de otros parámetros termodinámicos y químicos, entre ellos el cálculo de la relación Fe^{2+}/Fe^{3+} y la distribución del Fe^{3+} en posición tetraédrica y octaédrica (Walshe, 1986). Las temperaturas obtenidas en dos muestras varían entre $304-308^\circ C$ (Tabla 5). Estos valores no contradicen los obtenidos por microtermometría y representan, probablemente, la temperatura a la que se interrumpió el equilibrio clorita-fluido y por ello un valor mínimo de formación.

El contenido en paragonita de la fengita de las dos zonas más externas del greisen (Tabla 1), permite también una estimación mínima de la temperatura de formación

(202 a $324^\circ C$), que es coherente con los resultados anteriores.

Condiciones de pH

La propia zonación del greisen sugiere que los fluidos que circulaban por las fracturas eran ácidos, dentro del campo de estabilidad de la moscovita y que, por reacción con el granito, se fueron alcalinizando hasta que el pH del fluido quedó tamponado por la asociación cuarzo-moscovita-feldespatos. Este pH máximo puede ser estimado fácilmente teniendo en cuenta que en presencia de esta asociación mineral su valor, así como el de la relación Na/K del fluido, quedan definidos para cada valor de T y P_{fluido} (Henley *et al.* 1984). Precisamente es esta relación entre el valor Na/K y la temperatura el fundamento del geotermómetro de álcalis que se emplea en los campos geotérmicos. Conocida pues la temperatura, como es el caso en Navalcubilla, se obtiene la relación Na/K y a partir de ella el pH. En el cálculo hemos incluido una corrección para el efecto de actividad distinta de la unidad del componente moscovita de las fengitas, así como unos coeficientes de actividad obtenidos mediante la ecuación modificada de Debye-Hückel (Helgeson *et al.*, 1981) y nuevas constantes de equilibrio (Johnson *et al.*, 1992). El valor de la relación Na/K del fluido –y a partir de la misma, el pH– puede también estimarse a partir de la propia composición de la fengita (Parry *et al.*, 1984, ver más adelante) (Tabla 1). Los resultados por ambos métodos son parecidos. Así, para las fengitas con un valor más bajo de la actividad del componente moscovita ($a_{ms} = 0.109$), el pH calculado –que es un valor máximo– es 5.6 por el primer método y 5.1 por el segundo. De la misma manera, el pH mínimo puede ser estimado en base a la ausencia de caolinita (entre 1.7 y 2.2).

Determinación de la fO_2 y fS_2

La presencia de esfalerita en equilibrio con calcopirita, pirita y casiterita permite estimar las fugacidades de oxígeno y azufre (Tabla 7) durante la precipitación de los metales en las zonas intermedia y externa del greisen. Los valores de fO_2 - fS_2 de las reacciones que delimitan los campos de estabilidad de estos minerales se han obtenido utilizando las constantes de equilibrio de Patterson *et al.* (1981), para una temperatura media de unos $300^\circ C$ y

Tabla 7.—Composición de esfaleritas del greisen y estimación de la fugacidad de azufre a partir del contenido en Fe a $300^\circ C$. Anal. 1 a 3 (muestra P-6298). Anal. 4 y 5 (muestra P-5051). Explicación en el texto

Num.	1	2	3	4	5
S	31.45	31.55	32.60	34.29	34.47
Zn	58.51	58.20	60.22	60.77	62.85
Fe	8.26	8.13	7.18	4.76	2.68
Cd	0.22	0.73	0.00	0.00	0.00
MFeS	14.60	14.36	12.44	8.17	4.60
log fS_2	-10.06	-10.05	-9.93	-9.59	-9.11

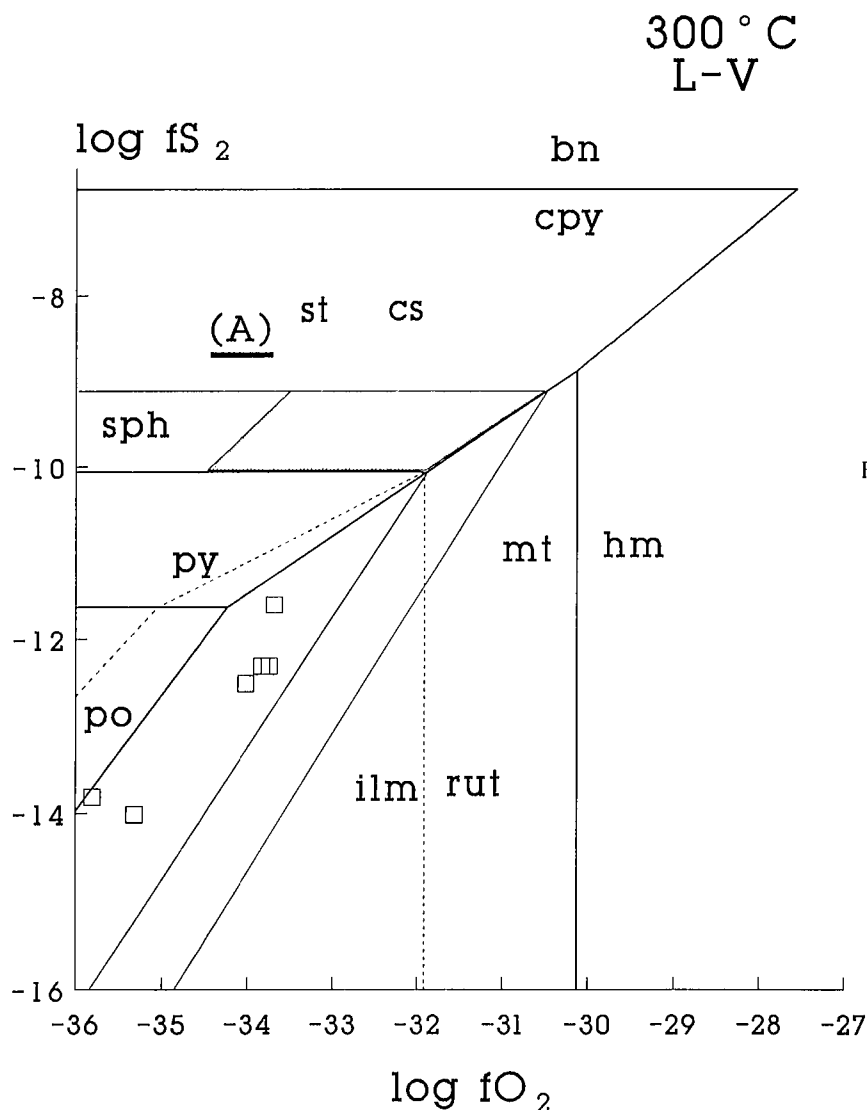
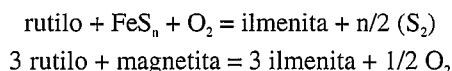


Fig. 6.—Diagrama log fO_2 -log fS_2 a 300 °C. Las líneas gruesas representan los límites de estabilidad de los minerales del sistema Cu-Fe-S-O, la línea de puntos el equilibrio casiterita-esfalerita, la línea de trazo fino el equilibrio rutilo + fase (Fe-S-O) = ilmenita y la línea continua fina el campo de estabilidad de las esfaleritas del greisen. La zona punteada es la de estabilidad de la paragénesis del greisen. Los cuadrados representan la estabilidad de las cloritas y el trazo grueso (A) el log fO_2 del sistema a partir de la composición de las inclusiones fluidas. Curvas de equilibrio a partir de Patterson *et al.*, (1981) y calculadas según se describe en el texto. st: estannina; cs: casiterita; bn: bornita; cpy: calcopirita; sph: esfalerita; py: pirita; po: pirrotita; mt: magnetita; hm: hematites; ilm: ilmenita; rut: rutilo

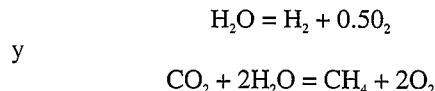
presión sobre la curva líquido-vapor (Fig. 6). Las isopletras de FeS en la esfalerita, calculadas según Craig y Vaughan (1987) definen, a su vez, una banda de valores de fO_2 - fS_2 que permite precisar aún más las condiciones de formación del greisen ($fO_2 = 10^{-30.5} - 10^{-34.5}$ bars y $fS_2 = 10^{-9} - 10^{-10}$ bars).

Otra restricción añadida al sistema greisen tardío la constituye la formación de anatasa a expensas de la ilmenita del granito. Los límites fO_2 - fS_2 del campo de estabilidad de la ilmenita se pueden determinar a partir de las reacciones:



Al no disponerse de constantes termodinámicas de la anatasa, ésta ha sido equiparada al rutilo. Asimismo, la ilmenita no está incluida en la base de datos del SUPCRT92, por lo que la $\Delta G^\circ_{\text{Pr, Tr}}$, $\Delta H^\circ_{\text{Pr, Tr}}$, $S^\circ_{\text{Pr, Tr}}$ y V° han sido extraídas de Robie y Waldbaum (1968) y las constantes de capacidad calorífica han sido calculadas según el método de Helgesen *et al.* (1978) a partir de las constantes del FeO y TiO_2 en SUPCRT92. El campo de estabilidad de la ilmenita calculada por este procedimiento se ha incluido también en la Figura 6. Como puede verse la ilmenita es estable en condiciones más reductoras y desulfuradas que el rutilo/anatasa.

En la paragénesis tardía de los filones, la presencia de cantidades esporádicas de arsenopirita y pirrotita junto con pirita y esfalerita indican que las condiciones de formación eran algo más pobres en azufre que en el greisen, (fS_2 algo inferior a 10^{-11} bars a 300 °C; Fig. 6). Por otro lado, la fugacidad de oxígeno no se puede estimar a partir de la paragénesis. Sin embargo, a partir de la composición de las inclusiones fluidas (Tabla 6) se puede lograr una estimación de la fO_2 de los filones mediante las dos reacciones



cuyas constantes de equilibrio a 300 °C son -17.8 y -69.28, respectivamente. Conocidas las fugacidades de todas las demás especies en base a la composición, es posible estimar un log fO_2 entre -34.5 y -33.8, un rango de fO_2 dentro del estimado para el greisen.

La composición de la clorita del greisen en asociación con cuarzo permite, además de una geotermometría, una estimación indirecta de fO_2 y fS_2 (Walshe, 1986). En nuestro caso (Tabla 5; Fig. 6) la mayoría de las cloritas muestran un rango de fugacidades de oxígeno muy similar al estimado por los otros métodos. Sin

embargo en el caso de la fS_2 , los valores calculados por este método son más bajos que los obtenidos anteriormente ($\log fS_2 = -11.1$ a -13.5) e inferiores a los requeridos para la estabilidad de la pirita (Fig. 6) y, por lo tanto, probablemente representan valores mínimos por exceso.

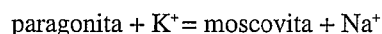
Otro factor crítico en la interpretación de estos sistemas es la molalidad total de azufre ($m\Sigma S$). Cálculos basados en la relación $m\Sigma S$ - fO_2 - fS_2 -pH (Ohmoto, 1972) para las condiciones discutidas anteriormente dan un rango de valores muy amplio, entre 0.003 y 0.03 molal. Este amplio intervalo es similar al valor mínimo calculado independientemente a partir de la composición de cloritas (0.004 a 0.016 molal), pero siempre dentro de los valores habituales en disoluciones hidrotermales. La $m\Sigma S$ del fluido que hemos empleado en la Figura 7 (0.005 molal), ha sido estimada mediante un cálculo iterativo basado en las ecuaciones de Ohmoto (1972; Tornos, 1990); sin embargo, su valor exacto no es muy importante en el caso de sistemas reducidos como el nuestro.

Otras variables definidas en la construcción del diagrama $\log fO_2$ -pH (Fig. 7) son la salinidad total ($m\Sigma Cl = 0.93 \approx 5\%$ peso NaCl eq. del greisen) y las relaciones Na: K: Ca: Mg del fluido.

El rango de pH y de fugacidades de oxígeno y azufre que hemos determinado limita el campo de transporte y precipitación de los metales a la zona punteada en la figura 7, donde el H_2S es la especie acuosa de azufre dominante ($X_{H_2S} > 0.996$; $mH_2S \approx m\Sigma S$). Dentro de esta pequeña zona la evolución del sistema por reacción fluido-roca sería de pH ácidos hacia pH más alcalinos (Tornos y Casquet, 1991).

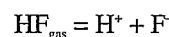
Otras magnitudes

Finalmente, la caracterización del fluido hidrotermal puede completarse con la estimación de las actividades de los solutos dominantes a partir de la propia mineralogía. Siguiendo la metodología de Walshe (1986) la composición de las cloritas permite calcular las actividades de Fe, Mg y Al y, si estas están en equilibrio con albita y moscovita, también las de Na y K (Tabla 1). Un cálculo independiente de las dos últimas se puede también hacer a partir de la salinidad del fluido (asumiendo que $m\Sigma Cl \approx m\Sigma Na + m\Sigma K$) y del equilibrio.



con $\log K$ a $300^\circ C$ de 1.58. La relación a_{Na^+}/a_{K^+} depende de la relación $a_{\text{moscovita}}/a_{\text{paragonita}}$ (Tabla 1; ver Parry *et al.*, 1984). La relación a_{Na^+}/a_{K^+} calculada por este procedimiento, se encuentra entre 0.89 y 1.85, valor algo más bajo que el analizado directamente en los filones (2.42-3.34).

La fugacidad del flúor en el sistema también puede ser estimada a partir de la composición de las moscovitas, ya que la relación X_F/X_{OH} permite determinar la fHF del fluido (Gunow *et al.*, 1980). Calculada ésta última (Tabla 1), se obtiene fácilmente la fF a partir de la reacción:



($\log K_{300} = -5.64$; Reed y Spycher, 1988). Se obtienen así valores de fF entre $10^{-4.0}$ y $10^{-2.4}$ bars. El primer valor es similar al obtenido por Parry *et al.* (1984) para la alteración filítica de pórfidos.

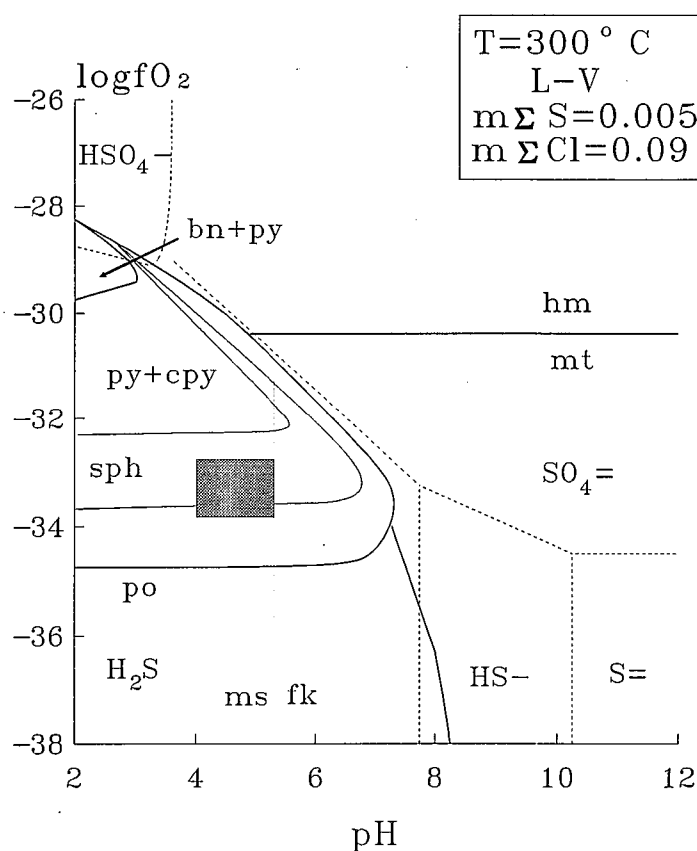


Fig. 7.—Diagrama $\log fO_2$ -pH a $300^\circ C$ y curva líquido-vapor, para un fluido con una $m\Sigma S$ de 0.005, $m\Sigma Na = 0.6$, $m\Sigma K = 0.123$, $m\Sigma Ca = 0.103$, $m\Sigma Mg = 0.069$. Constantes de equilibrio de Patterson *et al.* (1981) con coeficientes de actividad calculados según Helgeson *et al.* (1981). Línea discontinua, campos de predominio de especies acuosas, línea gruesa, límite de campos de estabilidad de minerales del sistema Cu-Fe-S-O, línea fina, campo de estabilidad de esfaleritas del greisen. La zona rayada representa el campo de formación del greisen. Mismas abreviaturas que la figura anterior y ms: moscovita; fk: feldespato potásico

Tabla 8.—Estimación de (A) la composición del fluido de la muestra C-50 de los filones a partir del análisis de inclusiones fluidas y paragénesis y (B) la composición del fluido en equilibrio con el greisen a partir de las concentraciones de la Tabla 9 y equilibrio con la paragénesis. (1) Análisis de inclusiones fluidas, (2) equilibrio con moscovita, (3) equilibrio con cuarzo, (4) equilibrio con pirita, (5) equilibrio con esfalerita, (6) equilibrio con calcopirita, (7) equilibrio con galena, (8) equilibrio con casiterita, (9) equilibrio con scheelita, (10) calculado a partir de $\text{pH-fO}_2\text{-fS}_2$, (11) molalidad media estimada a partir de las fengitas (Tabla 1), (12) a partir de la composición de las cloritas. En (A) la concentración de los metales es máxima y por lo tanto no ha sido equilibrada con el resto de las especies acuosas.

	(A) Filón (pH≈4)	(B) Greisen (pH≈5.4)
mΣNa	0.663 ⁽¹⁾	0.525 ⁽¹¹⁾
mΣK	0.117 ⁽¹⁾	0.249 ⁽¹¹⁾
mΣMg	0.050 ⁽¹⁾	5.1×10^{-3} ⁽¹²⁾
mΣFe	0.009 ⁽¹⁾	5.7×10^{-4} ⁽¹²⁾
mΣCa	0.113 ⁽¹⁾	0.113 ⁽¹⁾
mΣAl	0.113×10^{-3} ⁽²⁾	4.3×10^{-5} ⁽²⁾
mΣSiO ₂	0.673×10^{-2} ⁽³⁾	0.673×10^{-2} ⁽³⁾
mΣCO ₂	0.389×10^{-3} ⁽¹⁾	0.389×10^{-3} ⁽¹⁾
mΣS	0.542×10^{-3} ⁽⁴⁾	0.005 ⁽¹⁰⁾
mΣZn	0.800×10^{-1} ⁽⁵⁾	0.896×10^{-3} ⁽⁵⁾
mΣCu	0.206×10^{-2} ⁽⁶⁾	0.821×10^{-8} ⁽⁶⁾
mΣPb	0.755×10^{-1} ⁽⁷⁾	0.179×10^{-4} ⁽⁷⁾
mΣSn	0.487×10^{-5} ⁽⁸⁾	0.496×10^{-5} ⁽⁸⁾
mΣW	0.770×10^{-6} ⁽⁹⁾	0.688×10^{-7} ⁽⁹⁾

Especiación en el fluido hidrotermal

Los cálculos anteriores han permitido estimar las condiciones fisicoquímicas de la precipitación (fO_2 , fS_2 y pH) así como la mΣS y las $\alpha\text{X}^{+}/(\alpha\text{H}^{+})^{\gamma}$ de diferentes cationes en la zona externa del greisen. Estos datos, junto con la suposición de que en esta zona el fluido y los minerales que la forman (cuarzo, moscovita, feldespato potásico y minerales metálicos) alcanzaron el equilibrio, permite calcular el pH y la composición del propio fluido (Tabla 8) mediante el empleo del código SOLVEQ (Reed y Spycher, 1988) válido para condiciones $\text{P}_{\text{fluido}}\text{-T}$ a lo largo de la curva líquido-vapor. Una estimación inicial permite definir los valores α (relación entre la molalidad del catión simple y la del elemento), γ (coeficiente de actividad; Helgeson *et al.*, 1981) y el pH de la disolución, que es 5.4, valor dentro del rango estimado anteriormente. Con estos valores, las actividades de los cationes con respecto al pH (Tablas 1 y 5) y la saturación en los minerales es posible calcular la composición del fluido en equilibrio con el greisen.

En éste, las concentraciones de W (0.03 ppm), Sn (0.5 ppm), Cu (0.01 ppm) y Pb (1 ppm) indican que la solubilidad de estos elementos en el fluido era muy baja, siendo

más alta la del Zn (55 ppm). Estos resultados explican por qué los sulfuros se localizan precisamente en la zona externa del greisen donde la persistencia de feldespatos alcalinos ha tamponado el pH a un nivel algo más alto que en la zona interna. En general, las zonas intermedia e interna fueron poco adecuadas para la precipitación de metales base debido al aumento de la estabilidad de los complejos clorurados en medios ácidos (Tornos, 1990; Tornos y Casquet, 1991). La estabilidad de los complejos de Sn y W depende menos del pH, por lo que ambos metales pueden precipitar en cualquier zona.

Mediante un procedimiento similar es también posible estimar la composición inicial del fluido (antes de reaccionar con la roca). Las relaciones de campo y los datos de inclusiones fluidas sugieren que la vía de entrada de los fluidos fueron los propios filones, que están rodeados por el greisen. Por ello, es razonable suponer que dicho fluido se corresponde con el atrapado en las inclusiones fluidas de la parte interna de los filones y que la mineralogía de ésta representa a su vez una configuración en equilibrio con el mismo. Asimismo, los valores de P_{fluido} , T y fO_2 debieron de ser semejantes a los del greisen. El resultado del cálculo con el programa SOLVEQ se muestra en la Tabla 8. La relación Na/K de estos fluidos es cercana a la del equilibrio entre dos feldespatos y las temperaturas estimadas (338 y 378 °C; Henley *et al.*, 1984) son sólo ligeramente superiores a las calculadas por otros métodos. Este control por parte de los feldespatos de la relación Na/K en filones ha sido citado anteriormente por Rankin y Alderton (1985). En estas condiciones de transporte, la solubilidad de los metales base es muy elevada ($> 10^5$ ppm de Zn y Pb, 120 ppm Cu), mientras que la capacidad de transporte del Sn y W es casi nula (0.5 y 0.2 ppm, respectivamente).

La composición entre el fluido «inicial» y el equilibrado con el greisen indica que la reacción con la roca de caja conlleva un incremento de la relación K/Na y una brusca disminución de las concentraciones de Fe, Mg y Al, hecho probablemente debido a la precipitación de las cloritas. Únicamente, la sobresaturación en pirita en el greisen ($\log Q/K > 1$) sugiere que la mΣS inicial puede ser algo más elevada, aunque la propia imprecisión de los cálculos no permite mejorar la estimación. Los cálculos de especiación acuosa realizados sobre un fluido de la composición de la muestra C-50 (Tabla 9) indican que a pH intermedios la mΣS ha de ser inferior a 0.0005 (≈ 20 ppm) para que la pirita no llegue a precipitar en los filones.

Discusión y conclusiones

El granito de Navalcubilla es un ejemplo de plutón granítico de emplazamiento epizonal con mineralizaciones de W-(Sn-Cu-Zn) relacionadas con una actividad hidrotermal tardi y postmagmática. Se reconoce una alteración temprana de tipo potásico con mineralización de wolframita, ligada a la circulación de fluidos neutros a ligeramente ácidos y de origen probablemente magmático. La mayor parte de la alteración hidrotermal reconocible es, sin embargo, posterior y ligada a la circulación de fluidos más ácidos y fríos ($< 350\text{-}300$ °C), poco salinos y pobres en CO₂. Esta alteración consiste en una greisenización

Tabla 9.—Cálculo de la molalidad total de los cationes a partir de la actividad de los iones simples con respecto al pH calculados a partir de la composición de fengitas y cloritas del greisen. El pH de cálculo es 5.35 a 300 °C. α = (molalidad del catión) / $m\Sigma$ cation; γ = coeficiente de actividad.

	α	γ	actividad	m (cat)	m (tot)
Na ⁺	0.893	0.273	0.123-0.436 0.115-0.156	0.45-1.60 0.38-0.51	0.68-2.41 0.45-0.61
K ⁺	0.885	0.313	0.013-0.038 0.084-0.129	0.02-0.04 0.25-0.38	0.13-0.37 0.29-0.45
Mg ²⁺	0.547	0.358x10 ⁻²	2x10 ⁻⁸ a 10 ⁻⁵	5.6x10 ⁻⁶ 2.8x10 ⁻³	1.02x10 ⁻⁵ 5.10x10 ⁻³
Fe ³⁺	0.044	0.397x10 ⁻²	3x10 ⁻⁹ a 10 ⁻⁷	8.0x10 ⁻⁷ 2.5x10 ⁻⁵	1.80x10 ⁻⁵ 5.67x10 ⁻⁴
Al ³⁺	0.1x10 ⁻⁵	0.201x10 ⁻⁴	8.9x10 ⁻²⁰ 3.7x10 ⁻¹⁸	1.8x10 ⁻¹⁵ 4.3x10 ⁻¹³	1.79x10 ⁻⁶ 4.31x10 ⁻⁴

generalizada acompañada por precipitación de sulfuros y scheelita. Esta evolución es similar a la descrita en Cornualles (Charoy, 1981; Jackson *et al.*, 1989), el Erzgebirge (Stemprok, 1985) o la propia Península Ibérica (e.g., Mangas, 1987; García Casco *et al.*, 1988). La edad de «rejuvenecimiento» de la mica del filón y la probable profundidad a la que tuvo lugar la etapa II (unos 650 mt. vs. 3-3.5 Km de profundidad de emplazamiento del plutón), deducida en base a inclusiones fluidas, apuntan también hacia una desconexión entre ambas alteraciones.

Estos greisenes de baja temperatura con clorita y proporciones importantes de sulfuros y ligados a la circulación de fluidos poco salinos son totalmente distintos de los greisenes de alta temperatura formados en relación con cúpulas graníticas ricas en fluidos magmáticos salinos y/o ricos en CO₂ con proporciones importantes de volátiles y alta relación Sn/W, tales como Penouta o Golpejas (Mangas, 1987), y que probablemente son de tipo «S», de emplazamiento más profundo y en condiciones de saturación de agua con moscovita estable.

Las propias características geológicas del plutón, junto con datos mineralógicos y de inclusiones fluidas, permiten estimar numéricamente diversos parámetros fisicoquímicos de la evolución hidrotermal, y la composición de los fluidos que intervienen en el sistema. Sin embargo, los cálculos son todavía muy aproximados y sólo la comparación entre datos obtenidos independientemente indica la validez de los modelos.

La comparación entre los distintos geotermómetros ha dado resultados muy similares, confirmando en esta ocasión la validez de la geotermometría de cloritas (Walshe, 1986) y su coincidencia con la basada en la composición de las fengitas. Lo mismo ocurre con la estimación de la fO₂ obtenida a partir de la paragénesis, inclusiones fluidas o cloritas; sin embargo, la fugacidad de azufre estimada a partir de la composición de las cloritas parece ser, en este caso, baja con respecto a los valores deducidos a partir de la paragénesis.

La composición del fluido en equilibrio con el greisen calculada con SOLVEQ (Tabla 8) es coherente con la obtenida por análisis de inclusiones fluidas y ambas son similares a las citadas en sistemas hidrotermales de características geológicas parecidas (Rankin, 1985; Rankin y Alderton, 1985; Polya, 1989). La reacción de un fluido banal, tal como el que se muestra en la Tabla 8, con una roca granítica incrementa su pH y precipita la mayor par-

te de los metales. En este aspecto conviene resaltar que los cálculos basados en la paragénesis o en análisis del fluido en equilibrio con la mineralización indican la composición del fluido ya equilibrado y no el fluido original que reacciona con la roca. Cálculos realizados sobre esta base pueden llevar a conclusiones erróneas sobre el volumen de fluido y/o de roca involucrados en estos procesos (e.g., Polya, 1989). La estimación del fluido original ha de basarse en el análisis de las inclusiones fluidas y paragénesis en las zonas de alimentación del sistema, tales como los filones, con relaciones fluido/roca elevadas.

El caso del greisen de Navalcubilla se diferencia también del modelo general de greisenes por su escaso contenido de scheelita, habida cuenta que este mineral es una de las menas características de estos (e.g., Ponferrada, Leduc, 1978; La Parrilla, Mangas, 1987). Dado que la reacción fluido-granito es un mecanismo de gran eficacia para la precipitación de scheelita (Tornos y Casquet, 1991) suponemos que su escasez como mineral primario en Navalcubilla puede deberse a la muy baja concentración del W en el fluido de la etapa II (menos de 0.2 ppm; Tabla 8). La presencia de scheelita secundaria reemplazando a la wolframita más temprana, es sin embargo, el resultado de la temperatura y relativamente elevada $m\Sigma$ Ca en el mismo fluido. Asimismo, la escasez de casiterita debe de obedecer a la misma causa, dado el carácter moderadamente oxidado del fluido y/o al bloqueo de las reacciones de neutralización ácido-base en la interfase greisen-granito (Heinrich, 1990). El carácter relativamente oxidante del fluido es probablemente también el responsable de la escasez de arsenopirita al inhibir la precipitación de la misma (Tornos, en prep.). Casos similares han sido citados por Leduc (1978) y García Casco *et al.*, (1988).

La alteración hidrotermal tardía en Navalcubilla la interpretamos como resultante de la circulación de fluidos probablemente amagmáticos que se acidifican por simple enfriamiento durante su ascenso a favor de un sistema de fracturas. Su circulación por el plutón altera la mineralogía de éste produciendo, entre otras, cloritización de biotita, sericitización de feldespatos y transformación de la ilmenita a anatasa (alteración ácida). La destrucción de estos minerales magmáticos puede incorporar cantidades importantes de metales a la fase fluida (Eugster, 1985; Tornos, 1990). En la interfase granito-greisen, el fluido incrementa bruscamente su pH dando lugar a la desestabilización de los complejos metálicos y con ello a la precipitación de los metales (Tornos y Casquet, 1991). De hecho, los metálicos se encuentran preferentemente en las zonas de pH más elevado, que son las zonas externa e intermedia del greisen.

Esta publicación está basada en la tesis doctoral del primer autor realizada en la Dirección de Recursos Minerales del ITGE y el Departamento de Petrología de la Universidad Complutense de Madrid. Ha sido financiada por becas de formación del ITGE y el proyecto de la CICYT núm. PB88-124, «Actividad hidrotermal tardihercínica del Sistema Central Español». Los análisis de inclusiones fluidas han sido realizados durante la estancia de F. T. en el NIGL-BGS gracias a la Acción Concertada Hispano Británica núm. 218 (1990-91). Agradecemos a los doctores Tom

J. Shepherd (BGS) y A. Thompson (Imperial College) su ayuda en la realización de estos análisis. Agradecemos a C. Galindo, J. M. González Casado y J. Locutura su colaboración en la realización del trabajo. Los análisis por microsonda de los minerales y de fluorescencia de RX de roca total han sido realizados en los laboratorios del ITGE. Finalmente agradecemos a dos revisores anónimos su crítica constructiva, que ha ayudado a la mejora del texto original.

Bibliografía

- Afifi, A., Essene, E. J. (1988): *Minfile user manual, versión 3-88*. 14 pp.
- Aparicio, A., Barrera, J. L., Caraballo, J. M., Peinado, M., Tinao. (1975): Los materiales graníticos hercínicos del Sistema Central Español. *Mem. Inst. Geol. Min. España*, 88, 145 pp.
- Bellido, F., Capote, C., Casquet, C., Fúster, J. M., Navidad, M., Peinado, M., Villaseca, C. (1981): Caracteres generales del cinturón hercínico en el Sector Oriental del Sistema Central Español. *Cuad. Geol. Ibérica*, 7, 15-52.
- Brandebourger, E. (1984): *Les granitoides hercyniens tardifs de la Sierra de Guadarrama (System Central Espagnol). Petrographie et geochemie*. Tesis Doctoral, Inst. Politec. Lorena, 209 pp.
- Burnham, C. W., Ohmoto, H. (1980): Late stage processes of felsic magmatism. In: Granitic magmatism and related mineralization (Ishihara, S. & Takenouchi, S. Eds.), *Mining Geol.*, spec. issue, 8, 1-11.
- Caballero, J. M., Casquet, C., Galindo, C., González-Casado, J. M., Snelling, N., Tornos, F. (1991): Dating of hydrothermal events in the Sierra del Guadarrama, Iberian Hercynian Belt. Spain. *Geogaceta*, 11, 1-4.
- Candela, P. A. (1989): Felsic magmas, volatiles and metallogenesis. En: *Ore depositon associated with magmas*. (Whitney, J. A., Naldrett, A. J. Eds.), *Rev. Econ. Geol.*, 4, 223-233.
- Capote, R., Casquet, C., Fernández Casals, M. J. (1981): La tectónica hercínica de cabalgamientos en el Sistema Central Español. *Cuad. Geol. Ibérica*, 7, 455-469.
- Casillas, R. (1989): *Las asociaciones plutónicas tardihercínicas del sector occidental de la Sierra del Guadarrama. Petrología, geoquímica, génesis y evolución*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense Madrid, 390 pp.
- Casquet, C., Fuster, J. M., González Casado, J. M., Peinado, M., Villaseca, C. (1988): Extensional tectonics and granite emplacement in the Spanish Central System, A discussion. En: *Proc. Fifth EGT Workshop. The Iberian Peninsula*, 65-76.
- Charoy, B. (1981): Post magmatic processes in SW england and Brittany. *Ussher Soc. Proc.*, 5, 101-115.
- Clemens, J. D. (1984): Water contents of silicic to intermediate magmas, *Lithos*, 17, 273-287.
- Craig, J. R., Vaughan, D. J. (1987): Ore mineral stabilities. In: *NATO ASI, Geochemistry of hydrothermal ore processes*, Salamanca.
- Eugster, H. P. (1985): Granites and hydrothermal ore deposits: a geochemical framework. *Mineral. Mag.*, 49, 7-23.
- Fúster, J. M., Aparicio, A., Casquet, C., García Cacho, L., Mora, A., Peinado, M. (1974): Interacciones entre los metamorfismos Plurifaciales y polifásicos del Sistema Central Español. *Bol. Geol. Min.*, 85, 317-321.
- Fúster, J. M., Huertas, M. J. (1984): El macizo peraluminico de Cabeza Mediana (Sierra de Guadarrama). *I Congr. Esp. Geología*, 2, 109-130.
- Fúster, J. M., Villaseca, C. (1988): El complejo plutónico hercínico-tardihercínico del Sistema Central Español. En: *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*. Ed. Rueda, Madrid, 27-36.
- García Casco, A., Pascual, E., Fenoll, P., Higuera, P. (1988): Mineralizaciones filonianas de W asociadas al plutón de Santa Eufemia (Batolito de los Pedroches, Córdoba). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 11-1, 113-124.
- Gunow, A. J., Ludington, S., Muñoz, J. L. (1980): Fluorine in micas from Henderson molybdenite deposit, Colorado. *Econ. Geol.*, 75, 1.127-1.137.
- Heinrich, C. A. (1990): The chemistry of hydrothermal tin (tungsten) ore deposition. *Econ. Geol.*, 85-3, 457-481.
- Heinrich, C. A., Eadington, P. J. (1986): Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of As, and their significance for the paragenetic sequence of some arsenopyrite cassiterite base metal sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 81, 511-529.
- Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W., Bird, D. K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. *Amer. Jour. Sci.*, 278-A, 229 pp.
- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., Flowers, G. C. (1981): Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressure and temperature. IV: Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal, properties to 5 kb and 600 °C. *Amer. Jour. Sci.*, 281, 1.241-1.516.
- Henley, R. W., Truesdell, A. H., Barton, P. B. (1984): Fluid mineral equilibria hydrothermal systems. *Rev. Econ. Geol.*, vol. I, 265 pp.
- Huertas, M. J. (1991): *Las asociaciones filonianas tardihercínicas en la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español)*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense Madrid, 336 pp.
- Ibarrola, E., Villaseca, C., Vialette, Y., Fuster, J. M., Navidad, M., Peinado, M., Casquet, C. (1988): Dating of Hercynian granites in the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System). En: *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*. Ed. Rueda, Madrid, 377-383.
- Jackson, N. J., Willis-Richards, J., Manning, D. A., Sams, M. S. (1989): Evolution of the Cornubian ore field, S. W. England: Part I. Mineral deposits and ore forming processes. *Econ. Geol.*, 84-5, 1.101-1.133.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., Helgeson, H. C. (1992): SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000° C. *Computer Geosci.*, 18-7, 899-947.
- Leduc, L. (1978): *Le district de Ponferrada (León, NW de Espagne) et ses gisements de tungstene*. Tesis. Univ. de París VI. 2 tomos.
- Locutura, J., Tornos, F. (1985): Consideraciones sobre la metalogenia del sector medio del Sistema Central Español. *Rev. R. Acad. Ciencias Fis. Exac. Nat.*, 59, 589-623.
- Mangas, J. (1987): *Estudio de las inclusiones fluidas en los yacimientos españoles de estaño ligados a granitos hercínicos*. Tesis doctoral. Universidad de Salamanca, 595 pp.
- Manning, D. A. C. (1985): Comparison of influence of magmatic water on form of granite hosted Sn-W deposits and associated tourmalinisation from Thailand and SW England. En: *HHP granites, hydrothermal circulation and ore genesis*, *Inst. Min. Metall.*, Londres, 203-212.
- Nicholls, J., Crawford, M. L. (1985): FORTRAN programs for calculation of fluid properties from the microthermometric data on fluid inclusions. *Computer Geosci.*, 11-5, 619-645.
- Noronha, F. (1984): Caracteristiques physico-chimiques des fluides associes a la genese du gisement de tungstene de Borralha (Nord Portugal). *Bull. Mineral.*, 107, 273-284.

- Ohmoto, H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 67, 551-578.
- Parry, W. T., Ballentyne, J. M., Jacob, D. C. (1984): Geochemistry of hydrothermal sericites from Roosevelt Hot Springs and the Tintic and Santa Rita PC system. *Econ. Geol.*, 79, 72-86.
- Pitcher, W. S. (1982): Granite type and tectonic environment. En: *Mountain building processes*. (Hsu Eds.), 19-40, Academic Press, Londres.
- Plant, J. A., O'Brien, C., Tarney, J., Hurdley, J. (1985): Geochemical criteria for the recognition of the H.H.P. granites. En: *HHP granites, hydrothermal circulation and ore genesis*. *Inst. Min. Metall.*, Londres, 263-285.
- Polya, D. A. (1989): Chemistry of the main stage ore forming fluids of the Panasqueira W-Cu(Ag)-Sn deposit, Portugal: Implications for models of ore genesis. *Econ. Geol.*, 84-5, 1.134-1.152.
- Pollard, P. J. (1983): Magmatic and postmagmatic processes in the formation of rocks associated with REE elements deposits. *Trans. Inst. Min. Met.*, 92, B1-B9.
- Pollard, P. J., Taylor, R. G. (1986): Progressive evolution of alteration and tin mineralization: controls by interstitial permeability and fracture related tapping of magmatic fluid reservoirs in tin granites. *Econ. Geol.*, 81-7, 1.795-1.800.
- Quílez, E. (1988): *Las mineralizaciones de Garganta de los Montes*. Tesis de Licenciatura. UCM, 172 pp.
- Rankin, A. H. (1985): D-ICP analysis of fluid inclusions in quartz from some european W deposits. *Sem. Met. St. Sigolene*, 55-62.
- Rankin, A. H., Alderton, D. H. M. (1985): Fluids from granites from SW England. En: *HHP granites, hydrothermal circulation and ore genesis*. *Inst. Min. Metall.*, Londres, 287-299.
- Reed, M. H., Spycher, N. F. (1988): Chemical modeling of boiling, condensation, fluid-fluid mixing and water rock reaction using programs CHILLER and SOLVEQ. *Abs. Am. Chem. Soc. Symp. on Chem. Modell. Aqueous Systems*, 25-30.
- Robie, R. A., Waldbaum, D. R. (1968): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15° K and one atmosphere pressure at higher temperatures. *Geol. Surv. Bull.*, 1.259, 256 pp.
- Rodríguez Salam, A. (1985): *Metamorfismo regional y de contacto en la Sierra de Ojos Albos (Sistema Central Español)*. Tesis Licenciatura. Universidad Complutense Madrid. 110 pp.
- Roedder, E. (1984): *Fluid inclusions*. Reviews in Mineralogy, vol. 12, *Miner. Soc. Amer.*, 644 pp.
- Roedder, E., Bodnar, R. J. (1980): Geological pressure determination from fluid inclusions studies. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8, 263-301.
- Scherba, G. N. (1967): *Greisens*. *Int. Geol. Rev.*, 12, 114-150 y 239-255.
- Shepherd, T. J., Beckinsale, R. D., Rundle, C. C., Durnham, J. (1976): Genesis of Carrock Fell tungsten deposits, Cumbria: fluid inclusion and isotopic study. *Trans. Inst. Min. Met.*, b63-b72.
- Shepherd, T. J., Miller, M. F., Scrivener, R. C., Darbyshire, D. P. F. (1985): Hydrothermal fluid evolution in relation to mineralization in SW England with special reference to the Dartmoor-Bondwin area. En: *HHP granites, hydrothermal circulation and ore genesis*. *Inst. Min. Metall.*, Londres, 345-364.
- Shepherd, T. J., Rankin, A. H., Alderton, D. H. M. (1988): *A practical guide to fluid inclusion studies*. Blackie, London, 237 pp.
- Stemprok, M. (1985): Vertical extent of greisen mineralization in the Krusne hory-Erzebirge granite pluton of central Europe. En: *HHP granites, hydrothermal circulation and ore genesis*. *Inst. Min. Metall.*, Londres, 383-392.
- Swanson, S. E., Bond, J. F., Newberry, R. J. (1988): Petrogenesis of the Ear Mountain Tin granite, Seward Peninsula, Alaska. *Econ. Geol.*, 83, 46-61.
- Thompson, M., Rankin, A., Walton, S. J., Halls, C., Foo, B. N. (1980): The analysis of fluid inclusion decrepitate by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy: an exploration study. *Chem. Geol.*, 30, 121-133.
- Tornos, F. (1990): *Los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central Español. Modelo de caracterización petrológica, geoquímica y metalogénica*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 487 pp.
- Tornos, F., Casquet, C. (1985): Rasgos generales de los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central Español. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 10, 311-329.
- Tornos, F., Casquet, C. (1991): Evolución de los fluidos y mineralización en el plutón epizonal de Navalcubilla (Sistema Central Español). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 14-1, 62-63.
- Viallette, Y., Bellido, F., Fuster, J. M., Ibarola, E. (1981): Datos geocronológicos sobre el granito de La Cabrera. *Cuad. Geol. Iber.*, 7, 327-338.
- Vindel, E. (1980): *Estudio mineralógico y metalogénico de las mineralizaciones de la Sierra de Guadarrama*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense Madrid, 249 pp.
- Walshe, J. L. (1986): A six component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Econ. Geol.*, 81, 681-703.
- Whitney, J. A., Hemley, J. J., Simon, F. O. (1985): The concentration of Fe in chloride solutions equilibrated with syntetic granitic compositions: the S-free system. *Econ. Geol.*, 80, 444-460.
- Witt, W. K. (1988): Evolution of high temperature hydrothermal fluids associated with greisenization and feldspathic alteration of a tin mineralized granite, Northeastern Queensland. *Econ. Geol.*, 83, 310-334.

Recibido el 11 de junio de 1992;
aceptado el manuscrito revisado
el 2 de Febrero de 1993.